ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE
UND
VEREIN ÖSTERREICHISCHER CHEMIKER

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
E. HAYEK O. KRATKY F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. KUFFNER

90. BAND, 4. HEFT
MIT 26 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 11. SEPTEMBER 1959)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1959

Mh. Chem

Monatshefte für Chemie

1. Die Monatshefte für Chemie werden ab Band 85 (1954) gemeinsam von der Math.-Naturw. Klasse der Österr. Akademie der Wissenschaften und dem Verein Österr. Chemiker herausgegeben. Vom gleichen Zeitpunkt an wird die Ausgabe der Abt. II b der Sitz.-Ber. d. Math.-Naturw. Kl. d. Öst. Akad. d. Wiss. eingestellt, so daß die bisherige Doppelzitierung entfällt.

2. Mitglieder des Vereins Österr. Chemiker haben das Recht zu verbilligtem Bezug der Mh. Chem. Näheres ist beim Sekretariat des VÖCh, Wien I, Eschenbachgasse 9, zu erfragen.

3. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, die in der zweiten Hälfte der Monate Februar, April, Juni, August, Oktober und Dezember ausgegeben werden; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten.

4. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Inhaltsangabe (bis zu 15 Zeilen) vorangestellt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

5. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form zu schreiben. Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949). Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, und gute Textierung von Abbildungen und Tabellen helfen Raum sparen.

6. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Kuffner*, Wien IX, Währinger Straße 38 (Tel. 32 26 25) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt; dagegen sind alle geschäftlichen Mitteilungen an den Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5, Tel. 63 96 14 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien, zu richten.

Die Herausgeber prüfen die Manuskripte und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 9).

7. Kurze Mitteilungen (bis zu 4 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 6.

8. Grundsätzlich werden nur Arbeiten aufgenommen, die nirgends vorher, weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, eine in den Mh. Chem. gedruckte Arbeit auch nachträglich nicht anderswo zu veröffentlichen. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über. Es ist ferner nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlages gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus, z. B. Abbildungen oder Tabellen, herzustellen.

9. Die Verfasser erhalten die Umzeichnungen der Abbildungen und eine Fahnenkorrektur. Die Umzeichnungen sind beschleunigt zu korrigieren; die Fahnenkorrektur ist mit den eingeklebten Ätzabzügen der Abbildungen und dem Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören: verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturen, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

10. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hiefür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

11. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausschließlich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

90. Band / 4. Heft

Physikalische, anorganische und analytische Chemie

Seite

Brukl, A. und **K. Rossmanith.** Über die Umsetzung von Chloriden der Seltenen Erden mit Lithiumborhydrid 481

Hayek, E. und **H. Petter.** Hydrothermalsynthese von Phosphaten zweiwertiger Metalle 467

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Untersuchungen über den Aufbau von Titantetrachlorid-Aluminiumalkyl-Katalysatorsystemen

Von

A. Simon, L. Kovács, L. Kollár und **Gy. Dezsényi**

Aus dem Forschungsinstitut für organisch-chemische und Kunststoffindustrie, Budapest

Mit 16 Abbildungen

(Eingegangen am 26. März 1959)

In der vorliegenden Arbeit wurde die während der Vermischung von Titantetrachlorid-Aluminiumalkyl verlaufende Reaktion in ihren Einzelheiten beschrieben. Es wurden Zusammensetzung der entstandenen Fällung, Menge und Zusammensetzung des entwickelten Gases sowie der Reduktionszustand des Titanchlorids im Molverhältnis zwischen den Komponenten von 0,5—5 bestimmt. Dann wurden unter Zugrundelegung der Daten dieser drei Messungen die Gleichungen aufgestellt, womit sich die Reaktion gut beschreiben läßt. Dementsprechend können, abhängig vom Molverhältnis verschieden zusammengesetzte feste Komplexe und dabei bestimmte Mengen Aluminiumalkylhalogenide entstehen. Der stabile Komplex polymerisiert die Hauptmenge des ungesättigten Teiles des bei der Vermischung sich entwickelnden Gases, was im gegebenen Fall auch nachgewiesen werden kann.

Auf dem Gebiet der Polymerisation von Olefinen wurden in letzter Zeit sehr bedeutende Entdeckungen gemacht[1, 2]. Nach deren Veröffentlichung haben auch wir begonnen, uns mit diesem Problemkreis zu beschäftigen. Über die Resultate unserer Untersuchungen sind bereits einige Mitteilungen veröffentlicht worden[3, 4]. Wir berichten im folgenden über unsere Untersuchungen von Katalysatoren.

---

[1] *K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil* und *H. Martin*, Angew. Chem. **67**, 541 (1955).

[2] *G. Natta, I. Pasquon* und *E. Giachetti*, Angew. Chem. **69**, 213 (1957).

[3] *L. Kovács, A. Simon, Gy. Ghymes* und *L. Kollár*: Magyar Kémikusok Lapjá **13**, 181 (1958).

[4] *A. Simon, L. Kovács, Gy. Dezsényi* und *D. Lehoczky*, Magyar Kémiai Folyóirat **65**, Nr. 6 (1959).

Wie bekannt, ist der aus Titantetrachlorid und Aluminiumtriäthyl gebildete Katalysator typisch für die Niederdruckpolymerisation (nach *Ziegler*). Mit diesem Katalysatorsystem (und ähnlichen Systemen) haben sich bereits zahlreiche Forscher beschäftigt[5–10], über die Natur der Katalyse konnte man sich aber bisher bei weitem noch keine einheitliche Meinung bilden, denn in vieler Hinsicht ist sie tatsächlich noch ungeklärt.

Wir haben nun den Versuch unternommen, die Erforschung der Natur von Katalysatorsystemen von mehreren Seiten aus anzugehen.

A. Messungen und Meßergebnisse

a) Quantitative Untersuchung des Katalysators: Eine Fällung aus Triäthylaluminium und Titantetrachlorid wurde präpariert und dann untersucht. Eine ausführliche Beschreibung darüber ist in unserer vorhergehenden Mitteilung[4] zu finden.

Das Molverhältnis der beiden Komponenten variierte zwischen 0,5—5,75. Ihre Benzinlösungen wurden gemischt, das Kondensat mittels Zentrifugierens

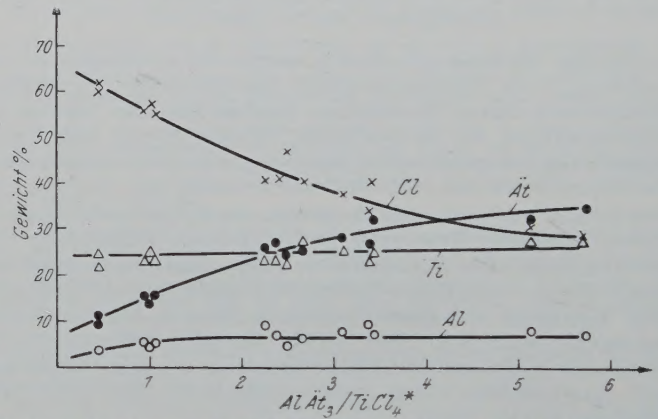


Abb. 1. Zusammensetzung der aus $AlÄt_3$ mit $TiCl_4$ gebildeten Fällung als Funktion des Molverhältnisses (angegeben in Gewichtsprozenten). x Cl, ○ Al, △ Ti, ● Ät

mit Benzin gewaschen und dann getrocknet. Nach Zerstörung der Kohlenstoff-Metallbindungen wurde das Kondensat aufgelöst. An der Oberfläche der Flüssigkeit bildet sich nach Vermischung der beiden Komponenten eine außerordentlich geringe Menge einer weißen wachsartigen Fällung, die in kaltem Tetralin unlöslich, in heißem jedoch löslich ist. Auf diese Erscheinung wollen wir später noch einmal zurückkommen. Titan und Aluminium wurden

[5] *F. Patat* und *Hj. Sinn*, Angew. Chem. **70**, 496 (1958).
[6] *D. B. Ludlum* und *A. W. Anderson*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1380 (1958).
[7] *A. Orsachowsky*, Plastics **23**, 346 (1958).
[8] *G. Natta*, Plastics **23**, 345 (1958).
[9] *G. Bier*, Kunststoffe **48**, 354 (1958).
[10] *H. N. Firedländer* und *K. Oita*, Ind. Engng. Chem. **49**, 1885 (1957).
* bedeuted Molverhältnis.

mit Ammoniak gefällt und als Oxydgemisch bestimmt. Nach Aufschließung der Oxyde erhielten wir die Titanmenge im *Jones*schen Reduktor[11], das Al aus der Differenz. Chlor wurde im Filtrat der Ammoniakfällung nach *Volhard* bestimmt. In Abbildung 1 und 2 sind die Resultate der Analysen dargestellt.

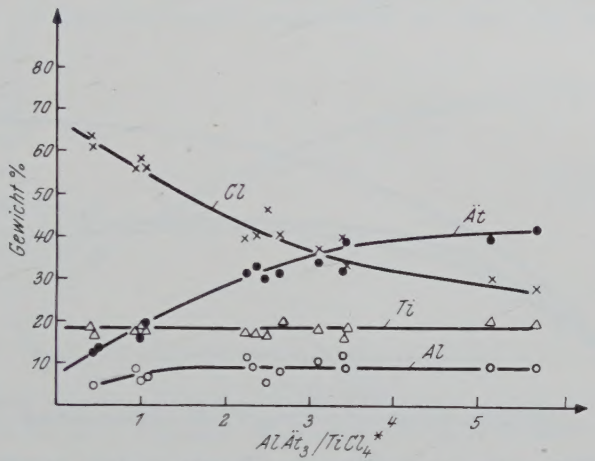


Abb. 2. Zusammensetzung der aus $AlÄt_3$ mit $TiCl_4$ gebildeten Fällung als Funktion des Molverhältnisses (ausgedrückt in Molprozenten). Punktsymbole wie in Abb. 1

b) Messung des bei der Reaktion von $TiCl_4$ mit $AlÄt_3$† entstehenden Gases: Durch Umsetzen der beiden Komponenten ohne Solvens wird die Messung einfacher, da weder die Auflösung der gasförmigen Produkte in Lösungsmitteln, noch der Dampfdruck des Lösungsmittels berücksichtigt werden müssen. Die Reaktion der reinen Komponenten wurde folgendermaßen ausgeführt (ausführlicher s. Fußn. 4): Die beiden Komponenten (Zehntelgramme) wurden getrennt in Glaskugeln eingeschmolzen; dabei wurde das Verfahren von *Krause* und *Grosse* modifiziert[12]. Die beiden kleinen Kugeln wurden in das Reaktionsgefäß gelegt und mit Hilfe eines in Glas eingeschmolzenen Eisenkerns zerquetscht, der von einem Elektromagneten in Bewegung gesetzt wurde. Die Gasmenge ließ sich dann von der Gasbürette ablesen (Abb. 3). Die Ablesungen stimmten auf $\pm$ 5% miteinander überein. In Abb. 4 ist die entwickelte Gasmenge als Funktion des Molverhältnisses der Kata-

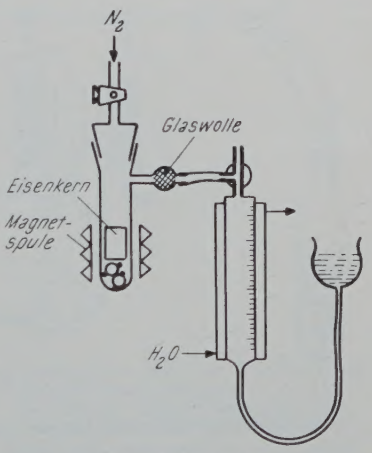


Abb. 3. Modifizierte *Zerewitinoff*-Apparatur

[11] *J. Barksdale*, Titanium, New York 1949.

[12] *E. Krause* und *A. v. Grosse*, Chemie Metallorg. Verb., Borntraeger, Berlin 1937, 806.

† Ät = Äthyl.

lysatorkomponenten dargestellt. Die Menge des entwickelten Gases wurde auf Titantetrachlorid so bezogen, daß das im Falle von x_1 Mol $TiCl_4$ sich entwickelnde x_1 Mol Gas als 100% angenommen wurde, also eine willkürlich gewählte Einheit, die dem Vergleich dient.

Bei einem Teil der Gasmengenmessungen wurde die entwickelte Gasmenge 10 bzw. 30 Min. nach der Vermischung (Zertrümmerung der Kugeln) ge-

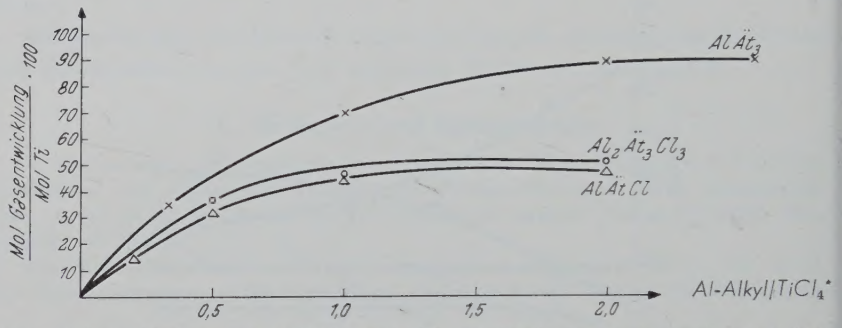


Abb. 4. Bei der Mischung von Al-Alkylen und $TiCl_4$ entwickelte Gasmenge, ausgedrückt in Molprozenten, bezogen auf Mol $TiCl_4$ (* bedeutet Molverhältnis)

messen. Hier wurde ein starkwandiges Reaktionsgefäß verwendet, in dem die Glaskugeln, die die Komponenten enthielten, und der Eisenkern untergebracht wurden. Nach Durchspülung mit Stickstoff wurde das Prüfglas so zugeschmolzen, daß sein Ende nach Anschluß an den Schlauch leicht abbrechbar war (Abb. 5a). Im verschlossenen Prüfglas wurden die Kugeln, wie oben erwähnt, zerquetscht, und 10 bzw. 30 Min. nach diesem Zeitpunkt nach Abbrechen des zugeschmolzenen Endes des Prüfglases unter der Gummiröhre gemessen.

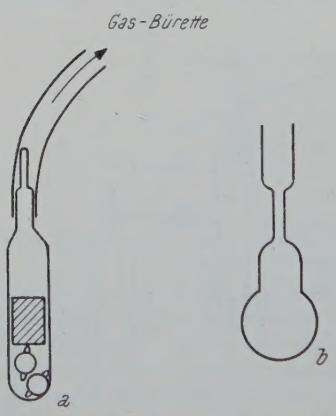


Abb. 5. *a* Zugeschmolzenes Prüfglas mit Einmessungskugeln; *b* Gefäß zur Füllung der Einmessungskugeln

In Abb. 6 ist die entwickelte Gasmenge bei verschiedenen Reaktionszeiten dargestellt. Die Resultate sind im Sinne des Obenerwähnten berechnet. Wir wollen bereits hier darauf hinweisen, daß im geprüften Gas kein ungesättigter Bestandteil vorzufinden war.

Bei einem andern Teil der Messungen wurden dann auch die Komponenten des entstandenen Gases untersucht, indem das Volumen der ungesättigten Gase gemessen, ferner das restliche gesättigte Gas nach Vermischung mit Sauerstoff verbrannt und aus der so erhaltenen Kontraktion, wie aus der Bestimmung des entstandenen Kohlendioxyds die Anzahl der Kohlenstoffatome im Gas festgestellt wurde. Diese Untersuchungen haben wir nach den üblichen Methoden ausgeführt. Unser Apparat ähnelte, mit Ausnahme des Reaktionsgefäßes, einem Orsat-Apparat (Abb. 7). In die obere Öffnung des Reaktionsgefäßes wurde eine geschliffene Hülse eingesetzt, in der sich eine geschliffene Röhre auf und ab bewegen kann. Nach Zertrümmerung der die Komponenten

enthaltenden Kügelchen und Ablesung der entstandenen Gasmenge wurde die geschliffene Glasröhre bis zum Boden des Gefäßes hinuntergedrückt. Die im Gefäß befindlichen Gase werden dann durch eine N_2-Menge, welche ungefähr dreimal so groß war wie die entwickelte Gasmenge, aus dem Gefäß verdrängt. Nach Abdrehen des Hahnes des Reaktionsgefäßes ließen

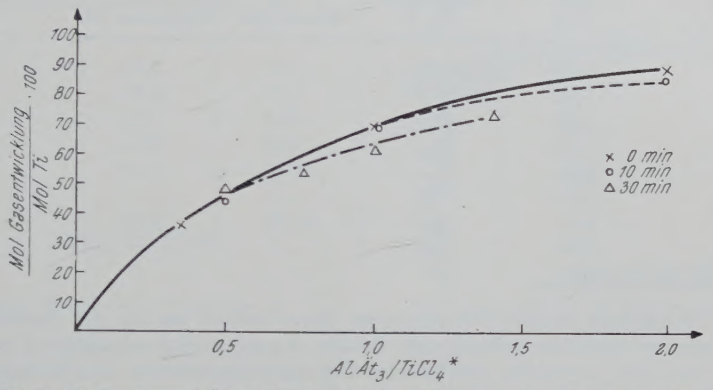


Abb. 6. Bei der Mischung von $AlÄt_3$ mit $TiCl_4$ entwickelte Gasmenge, ausgedrückt in Molprozenten, die sich auf die Komponente $TiCl_4$ beziehen (* bedeutet Molverhältnis)

wir das Gas durch eine 20proz. schwefelsaure $HgSO_4$-Lösung streichen und die Menge des verbrauchten Olefins wurde wiederum in der Gasbürette bestimmt. In das restliche Gas oder einen Teil davon wurde dann die entsprechende Menge Sauerstoff gesaugt und das Gasgemisch mittels eines glü-

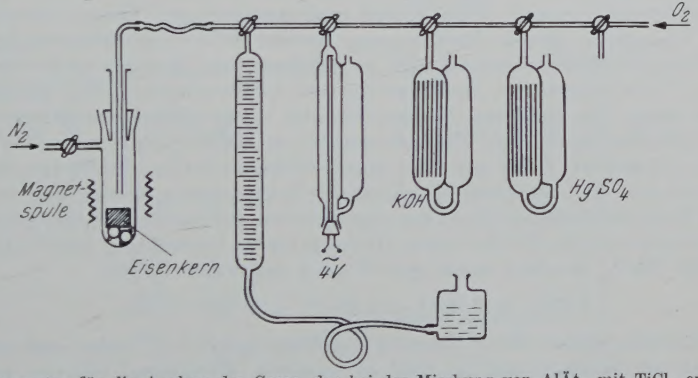


Abb. 7. Apparatur für die Analyse des Gases, das bei der Mischung von $AlÄt_3$ mit $TiCl_4$ entstand

henden Platindrahtes verbrannt. Nach Bestimmung der Kontraktion ließen wir das entstandene Kohlendioxyd in 30proz. Kalilauge absorbieren, die Menge desselben wurde ebenfalls durch Gasmessung bestimmt.

In jedem einzelnen Fall machte der ungesättigte Teil des gebildeten Gases weniger als 7% aus, die Resultate streuten jedoch ziemlich stark. Die Tendenz, daß bei höherem Molverhältnis von $AlÄt_3/TiCl_4$ die ungesättigte Gasmenge im allgemeinen größer ist, ist jedoch vorhanden.

Die bei der Verbrennung des gesättigten Gases mit Sauerstoff und durch Messungen der Kontraktion bzw. des entstandenen Kohlendioxyds erhaltenen Resultate sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

$\frac{AlÄt_3}{TiCl_4}$*	Ungesättigtes Gas, %	$\frac{CO_2}{\text{Kontraktion}}$	$\frac{CO_2}{\text{Gesättigtes Gas}}$
0,99	1,9	0,77	2,07
1,03	3,4	0,78	2,35
2,06	4,1	0,68	1,97
2,28	1,1	0,82	2,0
3,5	—	0,76	2,14
3,72	6,2	—	—
3,9	5,0	0,76	2,05
3,95	4,0	—	—

* bedeutet Molverhältnis.

c) Reduktionsversuche: Verschiedene Forscher[6, 11] haben sich bereits mit den während der Einwirkung der beiden Katalysatorkomponenten aufeinander vor sich gehenden Oxydations-Reduktionsprozessen beschäftigt, von *Firedländer* und *Oita* wurden sogar Reduktionsmessungen ausgeführt[10]. In einer früheren Arbeit[3] haben wir uns mit der Reduktion von $TiCl_4$ ausführlich beschäftigt. Während unserer Versuche reduzierten wir $TiCl_4$ mit Aluminiumalkyl in verschiedenen Mengen und haben dann die Menge des reduzierten Titans gemessen. Die Verhältnisse haben wir so gewählt, daß für ein Mol $TiCl_4$ ein, zwei bzw. drei Mol Alkyl berechnet wurden. In diesem Falle läßt sich das reduzierte Titan, falls durch die Reduktion bloß dreiwertiges Titan produziert wird, nach Oxydation mit Eisenionen in saurem Medium sehr leicht bestimmen[13]. Falls jedoch auch zweiwertiges Titan vorhanden ist, dann verursacht dessen Bestimmung bereits Schwierigkeiten, insofern wir kein Reagens finden konnten, das in indifferentem Medium unter den gegebenen Verhältnissen zur Bestimmung von zweiwertigem Titan geeignet gewesen wäre. In apolaren Medien können auch elektrische Meßmethoden keine Anwendung finden. Deshalb wurde als Näherungsmethode das im Gemisch vorhandene Ti(II) mit einer konz. wäßrigen $FeCl_3$-Lösung zur Reaktion gebracht und das reduzierte Eisen mittels Permanganat bestimmt (von einer, dieser Methode ähnlichen Bestimmung erhielten wir inzwischen Kenntnis[14, 15]).

Als prinzipieller Fehler dieser Methode ist zu betrachten, daß Ti(II) nicht nur mit $FeCl_3$, sondern auch mit Wasser reagiert[10]:

$$2\,Ti^{++} + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Ti^{+++} + 2\,HO^- + H_2 \qquad (1)$$

Wir konnten jedoch die Erfahrung machen, daß $FeCl_3$ bedeutend schneller reagiert als Wasser, und so war es möglich, annähernd richtige und gut reproduzierbare Werte zu erhalten. Obgleich durch obige Fehlerquelle die Genauigkeit beeinträchtigt wird, lieferte uns diese Methode doch ein den Reaktionsverlauf charakterisierendes und zu Vergleichen sehr geeignetes Bild.

[13] *D. F. Herman* und *W. K. Nelson*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3877 (1953).

[14] *H. Goto* und *S. Takeyama*, Sci. Repts. Research Inst. Tohoku Univ., Ser. A, **8**, 1 (1956).

[15] *H. Martin* und *J. Stedefeder*, Ann. Chem. **618**, 17 (1958).

Bei den Messungen wollen wir nun von der Voraussetzung ausgehen, daß neben den angewandten Molverhältnissen keine freien (reaktionsfähigen) Metallalkyle vorhanden sind, die die Bestimmung stören würden[10].

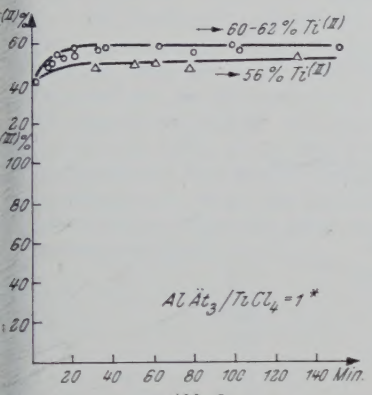


Abb. 8

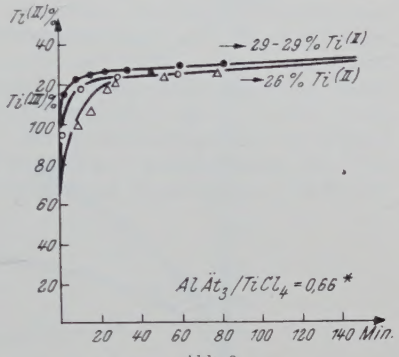


Abb. 9

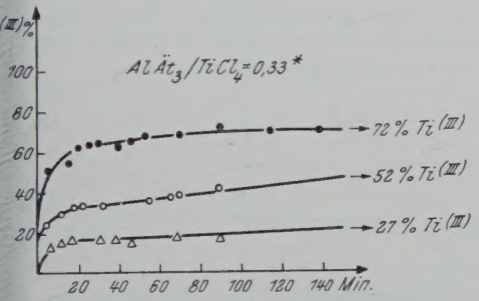


Abb. 10

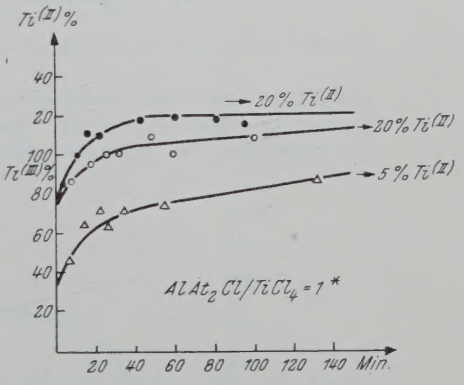


Abb. 11

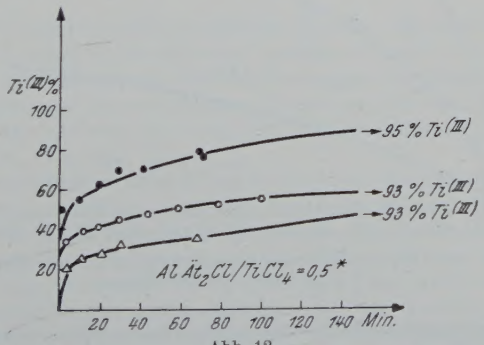


Abb. 12

Abb. 8—12. Reduktion von $TiCl_4$ mit $AlÄt_3$ und $AlÄt_2Cl$ in verschiedener Konzentration bei verschiedenen Molverhältnissen. ●: c_{Ti} = 0,384 Mol/l, ○ c_{Ti} = 0,192 Mol/l, △: c_{Ti} = 0,096 Mol/l (* bedeutet Molverhältnis)

Alle Bestimmungen wurden in wasserstoff- und sauerstofffreier Stickstoffatmosphäre ausgeführt. In ein unten zur Kugel aufgeblasenes, am Schaft ausgezogenes Gläschen (Abb. 5 b) wurde $TiCl_4$ gemessen, nachher Al-Alkyl

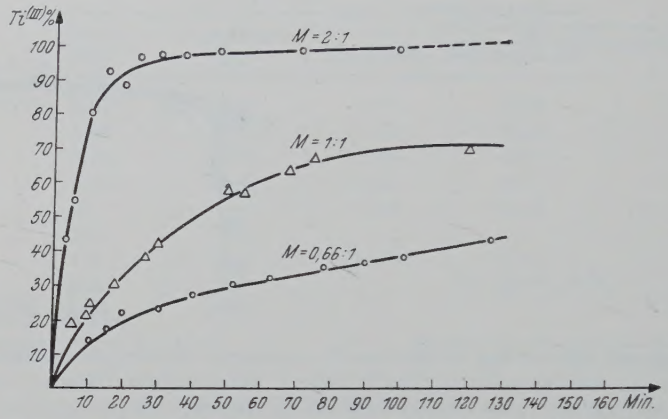


Abb. 13. Reduktion von $TiCl_4$ mit $Al_2Ät_3Cl_3$ in verschiedenen Molverhältnissen; $M = {}^1/_2\ Al_2Ät_3Cl_3/TiCl_4$

eingeführt und beim verjüngten Teil sofort zugeschmolzen. Nach einer bestimmten Zeit wurde unter konzentrierter $FeCl_3$-Lösung die Kugel zertrümmert und das reduzierte Eisen permanganometrisch bestimmt.

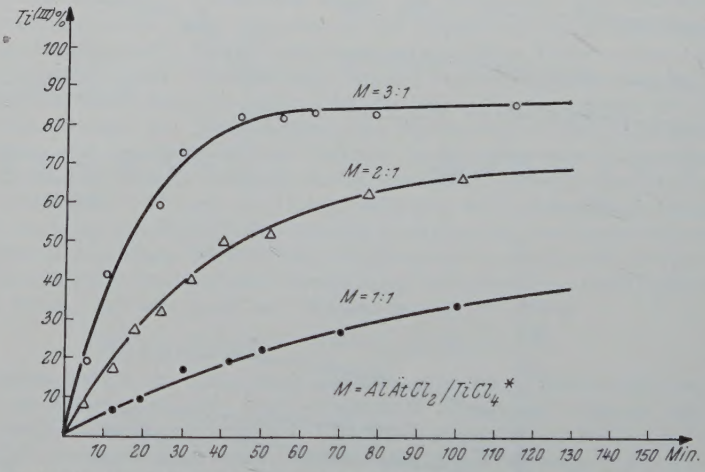


Abb. 14. Reduktion von $TiCl_4$ mit Äthylaluminiumdichlorid in verschiedenen Molverhältnissen M (* bedeutet Molverhältnis)

Die Aktivierungsreihenfolge der untersuchten Aluminiumalkyle gestaltete sich der in einem Molekül vorhandenen Menge von Äthylgruppen entsprechend:

$$AlÄtCl_2 < Al_2Ät_3Cl_3 < AlÄt_2Cl < AlÄt_3.$$

In Abb. 8 ist die reduzierende Wirkung von $AlÄt_3$ beim Molverhältnis 1:1 in dreierlei Verdünnungen dargestellt. Das Verhältnis der Konzentrationen zueinander ist 1:0,5:0,25, diese drei Verdünnungen wurden übrigens auch bei den weiteren Versuchen verwendet.

Die Reaktion verläuft sehr rasch, ist aber doch eine ausgesprochene Zeitreaktion. Die Resultate einiger innerhalb Sekunden verlaufender Reaktionen weisen zwar streuende, doch bedeutend geringere Werte auf. Wird Triäthylaluminium im Molverhältnis 1:1 und 0,66:1 verwendet, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit und der Reduktionsgrad durch die Verdünnung kaum verändert (Abb. 8, 9). Bei jenen Molverhältnissen aber, wo auf 1 Mol Titantetrachlorid eine aktive Gruppe entfällt, wird der Reduktionsgrad allmählich niedriger und auch der Reaktionsverlauf langsamer. Zwischen den drei Verdünnungen zeigt sich auch im Verlauf ihrer Kurven ein ausgesprochener Unterschied (Abb. 10).

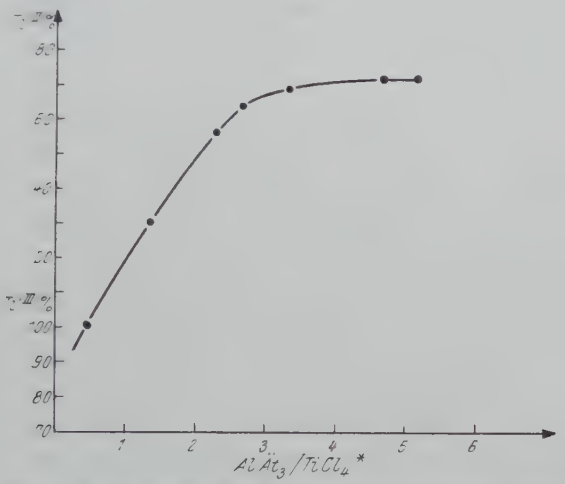


Abb. 15. Reduktionsgrad des Ti-Gehaltes der aus $AlÄt_3$ und $TiCl_4$ gebildeten Fällung als Funktion des Molverhältnisses (* bedeutet Molverhältnis)

Im Falle des Diäthylaluminiumchlorids wurden, den beiden aktiven Gruppen entsprechend, zwei Molverhältnisse untersucht (Abb. 11). In beiden Fällen lieferten die bei den genannten Verdünnungen durchgeführten Versuchsserien voneinander gut unterscheidbare Werte und ihr Verlauf entsprach der aus der Menge der aktiven Gruppen und der Verdünnung sich ergebenden Reihenfolge (Abb. 11—12).

Beim Äthylaluminiumdichlorid und $Al_2Ät_3Cl_3$ wurden die Messungen nur bei einer Verdünnung ausgeführt. Da beim Äthylaluminiumdichlorid eine aktive Gruppe vorhanden ist, wurden die Messungen im Molverhältnis 1:1 vorgenommen. Hier war es jedoch auch möglich, das Verhältnis von 2 bzw. 3 Mol Alkyl zu 1 Mol $TiCl_4$ zu messen, da zweiwertiges Titan während der durch uns untersuchten Reaktionszeit nicht entsteht (bei der Analyse läßt sich nämlich kein zweiwertiges Titan in Gegenwart von überschüssigem Alkyl bestimmen, weil auch Alkyl selbst reduziert). Dagegen ist, wie bereits erwähnt, dreiwertiges Titan selbst in diesem Fall bestimmbar, da sich an Al gebundenes Alkyl von Wasser abspalten läßt, ohne das dreiwertige Titan zu verändern.

So läßt sich die Reaktion bis zu jenem Punkt, bei dem die gesamte Titanmenge durch Reduktion dreiwertig wird, gut verfolgen. Dasselbe ist beim $Al_2Ät_3Cl_3$ der Fall. In beiden Fällen entspricht dies obigem Kurvenverlauf (Abb. 13, 14).

Da es in letzter Zeit gelungen war, den aus $TiCl_4$ und Aluminiumtriäthyl gebildeten Katalysator zu präparieren und seine Zusammensetzung zu bestimmen, schien es interessant, den Reduktionszustand des Ti dieser Fälle zu untersuchen. Zur Untersuchung wurde vorherige Methode, selbstverständlich deren erwähnte Fehler mitinbegriffen, verwendet. Hier ist jedoch die Möglichkeit einer durch freie Alkyle verursachten Reduktion ausgeschlossen, und so konnten auch Katalysatoren, die mit größeren Al/Ti-Molverhältnissen gebildet wurden, gemessen werden. Die Resultate sind in Abb. 15 dargestellt (Werte, die die verschiedenen Molverhältnisse angeben, lassen sich hier in demselben Diagramm darstellen. Aus den Abb. 8—10 geht deutlich hervor, daß beim Al-trialkyl der Endzustand sehr rasch eintritt, obgleich die Reduktion als Zeitreaktion verläuft. Die Werte gehören einheitlich einer Reaktionszeit von 10 Min. an). Der Vergleich dieser Messungen mit den vorhergehenden Reduktionsmessungen wird später behandelt.

B. Besprechung der Resultate

Abb. 1 stellt die Veränderung der Ausgangskomponenten als Funktion des Molverhältnisses dar. Es ist auffallend, daß der Titan- und Aluminiumgehalt in den von uns untersuchten Molverhältnisintervallen praktisch konstant ist. Der Chlorgehalt variiert zwischen 70 und 30%, während die Balance, die als organische Komponente zu betrachten ist, zwischen 10 und 35% liegt. Wird dies als Äthylgruppe berücksichtigt, so ergibt sich nach Umrechnung aller Komponenten auf Mol bei jedem Molverhältnis der Ausgangskomponenten dieselbe Summe mit sehr geringen Schwankungen. Trotz alledem wird durch Obiges allein die Gegenwart von Äthylgruppen noch nicht nachgewiesen, weil man auch durch eine Berechnung mit Propyl- oder Butylgruppen sehr annehmbare Werte, obgleich mit schlechterer Übereinstimmung, erhält. Doch berechtigt uns diese Übereinstimmung, die Komponenten als Molprozente darzustellen (Abb. 2).

Auf diese Weise stellt sich heraus, daß im Bereich 1,5 bis 5 des Molverhältnisses Al/Ti der Katalysatorkomponenten 2 Atome Ti auf ein Atom Al entfallen und selbst unterhalb 1,5 die Aluminiummenge nur langsam abnimmt. Im Bereich 1,5—5 der Molverhältnisse Ti/Al läßt sich folgende Formel bestimmen:

$$AlTi_2Ät_nCl_{7-n} \quad (n = 2, 3 \text{ oder } 4).$$

Ohne vorläufig zu dieser Formel die entsprechende Struktur suchen zu wollen, führen wir hier sämtliche möglichen, zu dieser empirischen Formel führenden Reaktionen an:

	Al/Ti	Mol Gas/ Mol Ti	
$3\,AlÄt_3 + 2\,TiCl_4 \rightarrow AlTi_2Cl_5Ät_2 + AlÄt_2Cl + AlÄtCl_2 + 4\,Ät$ ..	1,5	2	(2)
$4\,AlÄt_3 + 2\,TiCl_4 \rightarrow AlTi_2Cl_5Ät_2 + 3\,AlÄt_2Cl + 4\,Ät$	2,0	2	(3)
$3\,AlÄt_3 + 2\,TiCl_4 \rightarrow AlTi_2Cl_4Ät_3 + 2\,AlÄtCl_2 + 4\,Ät$	1,5	2	(4)
$4\,AlÄt_3 + 2\,TiCl_4 \rightarrow AlTi_2Cl_4Ät_3 + AlÄtCl_2 + 2\,AlÄt_2Cl + 4\,Ät$.	2,0	2	(5)
$5\,AlÄt_3 + 2\,TiCl_4 \rightarrow AlTi_2Cl_4Ät_3 + 4\,AlÄt_2Cl + 4\,Ät$	2,5	2	(6)
$4\,AlÄt_3 + 2\,TiCl_4 \rightarrow AlTi_2Cl_3Ät_4 + 2\,AlÄtCl_2 + AlÄt_2Cl + 4\,Ät$.	2,0	2	(7)
$5\,AlÄt_3 + 2\,TiCl_4 \rightarrow AlTi_2Cl_3Ät_4 + AlÄtCl_2 + 3\,AlÄt_2Cl + 4\,Ät$.	2,5	2	(8)
$6\,AlÄt_3 + 2\,TiCl_4 \rightarrow AlTi_2Cl_3Ät_4 + 5\,AlÄt_2Cl + 4\,Ät$	3,0	2	(9)

Unterhalb der obigen Molverhältnisse, wo bereits auch das Aluminium eine bedeutende Veränderung aufweist, wird die Lage komplizierter. So sind z. B. im Falle von Al/Ti = 0,5 die möglichen, zu den entsprechenden empirischen Formeln vom $AlTi_4Cl_{12}Ät_2$ führende Reaktionen die folgenden:

	Al/Ti	Mol Gas/ Mol Ti	
$3\,AlÄt_3 + 4\,TiCl_4 \rightarrow AlTi_4Cl_{12}Ät_2 + 2\,AlCl_2Ät + 5\,Ät$	0,75	1,25	(10)
$4\,AlÄt_3 + 4\,TiCl_4 \rightarrow AlTi_4Cl_{12}Ät_2 + 2\,AlÄt_2Cl + AlÄtCl_2 + 5\,Ät$	1,0	1,25	(11)
$5\,AlÄt_3 + 4\,TiCl_4 \rightarrow AlTi_4Cl_{12}Ät_2 + 4\,AlÄt_2Cl + 5\,Ät$	1,25	1,25	(12)

Die Reaktionsgleichungen passen sich den Meßresultaten genügend gut an, besonders bei niedrigem Molverhältnis.

Nach den obenerwähnten Reaktionsgleichungen gaben wir das Molverhältnis der darin auftretenden Komponenten an, mit dessen Hilfe sich die Zusammensetzung als Funktion des Molverhältnisses leicht verfolgen läßt und wodurch ersichtlich wird, daß es den Werten in Abb. 2 entspricht (bei der Zusammensetzung hat man lediglich die an den rechten Seiten der Gleichungen als erste auftretenden Ti-Al-Komplexe in Betracht zu ziehen, da nur diese fest sind, während die anderen flüssig bzw. gasförmig sind).

Beim Molarverhältnis Al/Ti $>$ 3 hatte sich keine Gleichung ergeben, die die geringe, bei der Menge der Äthylgruppen wahrnehmbare Veränderung beschrieben hätte. Darauf wollen wir im Folgenden noch zurückkommen. Selbstverständlich greifen die Molverhältnis-Intervalle ineinander über, woraus zu schließen ist, daß es sich hier um die Simultanen gegebener Reaktionen handelt. Dies steht auch mit dem graduellen Übergang der Zusammensetzung in guter Übereinstimmung.

Hier ist zu erwähnen, daß wir auf Grund der obigen Resultate einen ähnlichen Zusammenhang erhielten wie *Natta*[16], falls die von ihm mitgeteilten Kurven des Molverhältnisses Cl/Ti bzw. Al/Ti der Reaktionsprodukte als Funktion des Molverhältnisses der reagierenden Komponenten dargestellt werden (Abb. 16). Die Messungen von *Natta* und Mitarbeitern wurden nach einer 2 Min. bei 60° C ausgeführten Reaktion ausgeführt, unsere hingegen nach einer zehnminütigen bei 20° C erfolgten Reaktion.

[16] *G. Natta, P. Pino* und *G. Mazzanti*, Gazz. Chim. Ital. **87**, 549 (1957).

Das bei der Reaktion von $TiCl_4$-$AlÄt_3$ entstehende Gas nimmt an Menge mit dem Molverhältnis Al/Ti zu. Auch hier macht sich der Aktivitätsunterschied der verschiedenen Aluminiumalkyltypen bemerkbar (Abb. 4). Al-trialkyl, $Al_2Ät_3Cl_3$ und Al-dialkylchlorid weisen in derselben Reihenfolge eine abnehmende Gasentwicklung auf. Als interessante Anomalie ist zu betrachten, daß das Dialkylchlorid annähernd so viel Gas entwickelt wie $Al_2Ät_3Cl_3$, obwohl bei letzterem die Zahl der auf 1 Mol entfallenden Äthylgruppen geringer ist.

Bei den oben formulierten Reaktionsgleichungen kommt diese Gasentwicklung zum Ausdruck, jedoch beträgt die Gasmenge gerade das Zweifache dessen, was sich aus den Experimenten ergibt (die letzte Spalte bei den Gleichungen!).

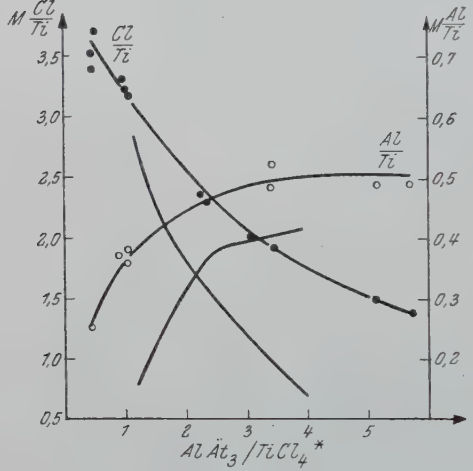


Abb. 16. Zusammensetzung der aus TiC_4 und $AlÄt_3$ gebildeten Fällung, dargestellt nach *Natta*. Die dick ausgezogene Kurve gibt das von *Natta* mitgeteilte Resultat an (2 Min. lange Reaktion bei 60° C). Die dünne Linie stellt unsere eigenen, nach einer 10 Min. langen Reaktion bei 20° C erhaltenen Werte dar. Als Funktion des Molverhältnisses der Reaktionskomponenten treten die Grammatom-Verhältnisse Cl/Ti ● bzw. Al/Ti ○ auf (* bedeutet Molverhältnis)

Um eine Erklärung zu erhalten, wollen wir uns einiger bereits erwähnter Tatsachen erinnern:

1. In Ampullen, die 10 bzw. 30 Min. lang verschlossen waren, war die Gasentwicklung um einige Prozente geringer als in ungeschlossenen (Abb. 6).

2. Im Gas, das sich in abgeschlossenen Ampullen entwickelt hatte, fanden sich keine ungesättigten Komponenten vor.

3. Das präparierte Kondensat enthielt, besonders bei großen $AlÄt_3/TiCl_4$-Molverhältnissen, ein wenig paraffinartige Verbindungen.

Auf Grund dieser Tatsachen läßt sich der Schluß ziehen, daß sich der Prozeß tatsächlich den Reaktionsgleichungen gemäß abspielt und das entstehende Gas sich aus den freiwerdenden Äthylgruppen folgendermaßen bildet[10]:

$$2\,C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6 \qquad (13)$$

Es entsteht also gesättigtes und ungesättigtes Gas in äquivalenter Menge. Jedoch wird ein großer Teil des ungesättigten Gases im Augenblick der Entstehung an der Oberfläche des sehr aktiven Katalysators polymerisiert, indem dabei Polymerketten verschiedenster Länge zustandekommen.

Selbstverständlich bleiben dagegen die gesättigten Komponenten zur Gänze in der Gasphase, was auch quantitativ den Erfahrungen ent-

spricht. Auch eine gewisse Menge ungesättigter Komponenten (Äthylen), die im Augenblick der Entstehung aus der Katalysatoroberfläche „entwichen" sind, sind in der Gasphase vorzufinden. Da die Menge derselben größtenteils vom Zufall bestimmt wird, ist es verständlich, daß die Äthylenmenge im Gas nicht gut reproduzierbar ist, sondern sich innerhalb gewisser Grenzen bewegt.

Diese Vorstellungen sind auch eine Erklärung dafür, warum Gas nach Herstellung in geschlossenen Raum in geringerer Menge vorhanden ist, und warum es kein Äthylen enthält: im verhältnismäßig kleinen Raum wird die ganze Äthylenmenge vom aktiven Katalysator im Laufe der Zeit polymerisiert. Es wäre schwierig, die flüssigen Polymerprodukte unter experimentellen Verhältnissen nachzuweisen. Aber das feste wachsartige Polymer (falls ein aktiver Katalysator wirkt, d. h. bei großem Überschuß an Aluminiumalkyl) ist gut nachzuweisen, worauf oben bereits hingewiesen wurde.

Hier wollen wir noch auf eine scheinbare Anomalie hinweisen. Festes Polymer entsteht bei großen Molverhältnis $AlÄt_3/TiCl_4$, gleichzeitig enthält aber das entwickelte Gas mehr Olefin (Äthylen). Es handelt sich aber lediglich um einen scheinbaren Widerspruch; falls Alkylüberschuß vorhanden ist, ist nämlich die Reaktion, d. h. die Gasbildung, heftiger, und so kann mehr Äthylen „entweichen" als bei langsamer Reaktion. Zur gleichen Zeit wird das an der Oberfläche des gebildeten aktiven Katalysators gebundene Äthylen zu einem festen Produkt mit großem Molgewicht polymerisiert, was selbstverständlich auf Kosten des flüssigen Paraffins vor sich geht. Darauf weist auch der Umstand hin, daß bei Verminderung des Al/Ti-Molverhältnisses, d. h. bei langsamerer Reaktion, auch die im geschlossenen Raum auftretende Gasvolumenverminderung geringer ist, bzw. bei einem gewissen Wert bereits unmeßbar wird (Abb. 6). Wie bereits erwähnt, ergibt sich im Falle von $Al_2Ät_3Cl_3/TiCl_4 > 3$ keine Gleichung, die die Werte aus Abb. 4 befriedigen würde. Man hat dabei zu berücksichtigen, daß sich lediglich die Menge der Äthylgruppen verändert und diese Veränderung sehr gering ist. Nehmen wir an, daß sich oberhalb des erwähnten Molverhältnisses die Katalysatorzusammensetzung nicht mehr verändert und das geringe Anwachsen des organischen Bestandteiles sich aus dem in geringer Menge gebildeten festen Polymer ergibt. Diese organische Zunahme steht also mit der Hauptreaktion in keinem Zusammenhang und ist lediglich das Produkt einer sekundären Reaktion.

Als Beweis für das aus Gleichung (2)—(9) sich ergebende, mit Äthylen in gleichem Volum entstehende Äthan wurden bei der Messung von gesättigten Gasen zwei Quotienten berücksichtigt:

Der Quotient des entstandenen CO_2 (V_{CO_2}) und der Kontraktion (V_k), ferner der Quotient des entstandenen CO_2 und des gesättigten Gasvolumens (V_t) (s. Tab. 2).

V_{CO_2}/V_k hat sich mit sehr guter Annäherung als 0,8 ergeben. Aus folgenden allgemeinen Gleichungen und der vergleichenden Tabelle 2 ergibt sich, daß dieser Wert von den in Frage kommenden Kohlenwasserstoffen lediglich dem Äthan entspricht. Unsere Meßwerte stehen aber auch dem Butylen nahe, jedoch kann es sich hier nicht um Butylen han-

Tabelle 2

	v_{CO_2}/v_k	v_{CO_2}/v_t
CH_4	0,5	1
C_2H_6.....	0,8	2
C_3H_8.....	1,0	3
C_2H_4.....	1,0	2
C_3H_6.....	0,83	3
C_4H_8.....	0,75	4

deln, da es, selbst wenn wir den ungesättigten Zustand außer acht lassen, wegen der Werte V_{CO_2} nicht in Frage kommen kann. Bei unseren Messungen hat sich nämlich V_t mit guter Annäherung dem Äthan entsprechend als 2 ergeben, bei Butylen beträgt dieser Wert 4.

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2} O_2 \longrightarrow nCO_2 + (n+1)\,H_2O \qquad (14)$$

$$\frac{V_{CO_2}}{V_k} = \frac{n}{0{,}5n + 1{,}5}$$

$$C_nH_{2n} + \frac{3n}{2} O_2 \longrightarrow nCO_2 + nH_2O \qquad (15)$$

$$\frac{V_{CO_2}}{V_k} = \frac{n}{1 + 0{,}5n}$$

Schließlich hat man die Frage aufzuwerfen, wie in unseren Gleichungen die Valenzzustände von Titan mit unseren Reduktionsmessungen übereinstimmten. Die empirische Formel selbst sagt diesbezüglich nichts aus und man darf auch keineswegs erwarten, daß sich der gebildete Komplex mit der die klassischen Hauptvalenzen bezeichnenden Struktur formulieren ließe. Jedoch weist die auch in den Gleichungen zum Ausdruck kommende Gasbildung auf Reduktion hin und zwar bedeutet jede freiwerdende Äthylgruppe, daß die Titanvalenz um Eins niedriger wird.

Unter Berücksichtigung dessen, daß der erste Teil der Reduktionsversuche innerhalb der Al/Ti-Molverhältnisse 0,33—1 ausgeführt wurden, hat man sie mit den entsprechenden Gleichungen zu vergleichen (10, 11). Wie zu sehen ist, entspricht auch hier die sich aus den Gleichungen ergebende Gasmenge jener aus den Experimenten (Abb. 4) (d. h. im Sinne des Obigen der Hälfte davon). Der aus der Gleichung sich ergebende durch-

schnittliche Valenzwert für Titan hat jedoch um 1.25 vermindert zu werden, was zu bedeuten hat, daß 25% des Titans zweiwertig, die übrigen aber dreiwertig sind. Bei einem Vergleich mit den Reduktionen der konzentriertesten Lösungen (die die gegebenen experimentellen Verhältnisse am besten annähern) ist zu sehen, daß ungef. 60% bzw. 29% Titan zweiwertig werden (s. Abb. 8, 9). Auch der Mittelwert der beiden Werte ist mehr, als sich aus angeführten Gleichungen ergibt.

Die mit isolierten Katalysatoren ausgeführten Messungen von Ti-Reduktionen (Abb. 15) weisen bei den vorhin geprüften Molverhältnissen (1:1) eine sehr gute Übereinstimmung mit den aus den Gleichungen erhaltenen Werten auf (Gl. 10, 11). Innerhalb des Al/Ti-Molverhältnisses 3—5 wurde jedoch statt des den Gleichungen (2)—(9) entsprechenden Ti(II)-Gehaltes von 100% nur 70—80% Ti(II) gemessen. Hingegen ist als auffallende Übereinstimmung zu betrachten, daß innerhalb dieser Molverhältnisse weder im Reduktionsgrad noch in der Zusammensetzung eine wesentliche Veränderung zu beobachten ist. (Abb. 2).

Setzt man voraus, daß die Reaktion nach den Gleichungstypen (2)—(9) verläuft, so ist letztere Messungsmethode die richtigere, da man wegen der im Sinne der Reaktionsgleichungen entstehenden Aluminiumalkyle die vorherige Annahme, daß bei einem Molverhältnis 1:1 freie (reduktionsfähige) Al-Alkyle nicht vorhanden seien, zu verwerfen hat. Bei den für diese Messungen verwendeten Präparaten wurden aber freie Alkyle auf jeden Fall entfernt. Bei den Messungen des ersten Typs besteht die Möglichkeit, daß die infolge der Gegenwart von freien Alkylen und des Reagierens des Wassers auftretenden Fehler (die eine entgegengesetzte Wirkung ausüben), günstigerweise einander mehr oder weniger kompensieren. Um dies zu entscheiden, sind noch weitere Messungen notwendig. Eine vollkommene Übereinstimmung zwischen Messungen und Gleichungen ist jedoch nicht zu erwarten, da es sich um Reaktionen handelt, die nicht selektiv, sondern simultan verlaufen.

Über die roten Anile. 2. Mitt.[1]

Darstellung von α-Keto-γ-(3,4,5-trimethoxyphenyl)- und α-Keto-γ-(3,4,5-trimethoxy-2,6-dibromphenyl)-buttersäure

Von

J. Michalský und **M. Smrž**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Masaryk-Universität in Brünn

(Eingegangen am 8. Mai 1959)

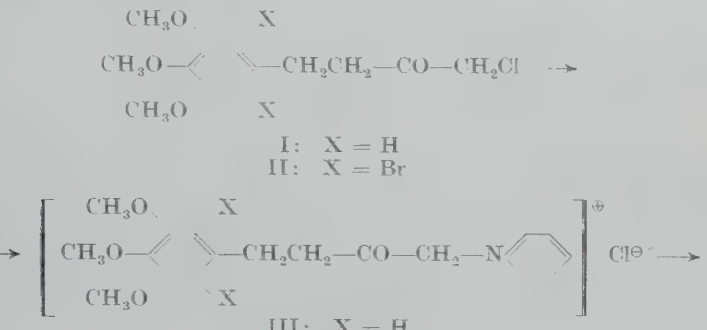
Bei der Spaltung des α-(p-Dimethylaminophenylimino)-β-keto-δ-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-valeriansäurenitrils (V) mit Chlorwasserstoffsäure entsteht die α-Keto-γ-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-buttersäure (VII) und nicht, wie infolge des Versagens einiger typischen α-Ketocarbonsäurereaktionen vermutet wurde, die 3-Hydroxy-4,5,6-trimethoxy-indan-3-carbonsäure.

Nach der Aufspaltung des α-(p-Dimethylaminophenylimino)-β-keto-δ-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-valeriansäurenitrils mittels verdünnter Chlorwasserstoffsäure isolierten wir eine Substanz, die wir auf Grund der Ergebnisse der Elementaranalyse und des negativen Ausfalls einiger für die α-Ketocarbonsäuren typischen Reaktionen nicht für die erwartete α-Keto-γ-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-buttersäure hielten[1]. Wir bevorzugten die Struktur der 3-Hydroxy-4,5,6-trimethoxy-indan-3-carbonsäure, die wir uns durch einen intramolekularen Cyclisierungsvorgang aus der sich vorübergehend bildenden α-Keto-γ-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-buttersäure entstanden dachten.

Im Rahmen der Untersuchungen über die Strukturaufklärung dieser Säure haben wir nun vorerst auf dem im Reaktionsschema angedeuteten Wege die α-Keto-γ-(3,4,5-trimethoxy-2,6-dibromphenyl)-buttersäure (VIII) durch saure Spaltung von α-(p-Dimethylaminophenylimino)-β-keto-δ-(3,4,5-trimethoxy-2,6-dibromphenyl)-valeriansäurenitril (VI) dargestellt. Diese α-Ketosäure, in der zum Unterschied von der α-Keto-γ-(3,4,5-tri-

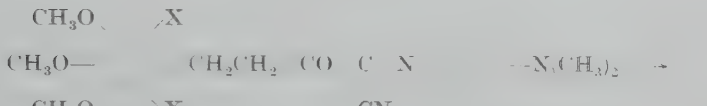
[1] 1. Mitt.: *J. Michalský* und *L. Sadílek*, Mh. Chem. **90**, 171 (1959).

methoxyphenyl)-buttersäure die beiden möglichen Verknüpfungsstellen am Benzolring durch Bromatome besetzt waren, setzte sich erwartungsgemäß mit überraschender Leichtigkeit mit o-Phenylendiamin wie auch mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin um. Durch oxydative Decarboxylierung mit Wasserstoffsuperoxyd bildete sich aus der α-Ketosäure VIII unter Kohlendioxydentwicklung die β-(3,4,5-Trimethoxy-2,6-dibromphenyl)-propionsäure vom Schmp. 120—121°.

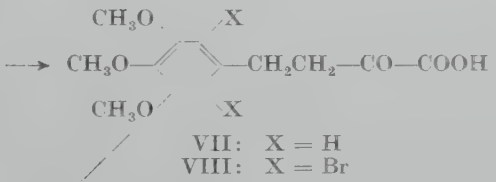


I: X = H
II: X = Br

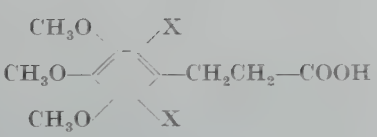
III: X = H
IV: X = Br



V: X = H
VI: X = Br



VII: X = H
VIII: X = Br



IX: X = H
X: X = Br

Bei der Nacharbeitung unserer früheren Versuchsergebnisse konnte man durch erneute Spaltung von α-(p-Dimethylaminophenylimino)-β-keto-δ-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-valeriansäurenitril (V) zu einer aus Äther in farblosen Prismen kristallisierenden Substanz vom Schmp. 136—137° gelangen, die sich bei näherer Untersuchung als die α-Keto-γ-(3,4,5-tri-

methoxyphenyl)-buttersäure (VII) erwies. Bei Behandlung dieser Ketosäure mit Wasserstoffsuperoxyd in neutraler Lösung spaltete sich in wenigen Minuten fast die theoretische Menge Kohlendioxyd ab. Aus dem Reaktionsansatz wurde die β-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-propionsäure isoliert. Aus der kristallinen α-Ketosäure VII konnte man nun auch das sich in tiefgelben Nadeln abscheidende 2,4-Dinitrophenylhydrazon gewinnen, dessen mißglückte Darstellung aus den rohen Spaltprodukten von V uns früher zu der falschen Annahme führte, daß unter den angewendeten Reaktionsbedingungen die Reaktion über die α-Ketosäure hinweg zu der 3-Hydroxy-4,5,6-trimethoxy-indan-3-carbonsäure verläuft.

Experimenteller Teil

β-(3,4,5-Trimethoxy-2,6-dibromphenyl)-propionsäure (X): 3,5 g Brom in 10 ml Eisessig wurden langsam in die Lösung von 2,4 g β-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-propionsäure eingetragen. Nach 2stdg. Stehen bei Zimmertemp. wurde das überschüssige Brom durch Natriumsulfit entfernt, das Reaktionsgemisch mit 250 ml Wasser verdünnt, die kristallin ausgeschiedene β-(3,4,5-Trimethoxy-2,6-dibromphenyl)-propionsäure gesammelt und aus Äthanol umgelöst. Ausb. 3,3 g (81,2% d. Th.). Schmp. 119—120°. In der Literatur wird ein Doppelschmelzpunkt 119,5 und 122° (Benzol-Petroläther-Gemisch[2]) angegeben.

$C_{12}H_{14}Br_2O_5$ (398,1). Ber. C 36,22, H 3,54. Gef. C 36,48, H 3,27.

1-Chlor-4-(3,4,5-trimethoxy-2,6-dibromphenyl)-butanon-(2) (II): 2,3 g β-(3,4,5-Trimethoxy-2,6-dibromphenyl)-propionsäure wurden in 30 ml trockenem Benzol, dem 2,5 ml Thionylchlorid zugefügt waren, gelöst und das Reaktionsgemisch 3 Stdn. auf 70° erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das ölige Säurechlorid in 10 ml Benzol gelöst und die Lösung langsam und unter stetem Umrühren einer auf — 15° abgekühlten äther. Diazomethanlösung (dargestellt aus 3,5 g Nitrosomethylharnstoff) zugetropft. Nach 20stdg. Stehen bei — 15° wurde die Lösung filtriert und mit gasförmigem Chlorwasserstoff bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung behandelt. Nach einigem Stehen wurde die Lösung mit Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und stark eingeengt. Das rohe Chlorketon (2,1 g = 86,5% d. Th.) wurde aus Methanol umkristallisiert. Es bildet weiße Nadeln vom Schmp. 107—108°.

$C_{13}H_{15}Br_2ClO_4$ (430,5). Ber. C 36,26, H 3,51. Gef. C 36,41, H 3,89.

α-(p-Dimethylaminophenylimino)-β-keto-δ-(3,4,5-trimethoxy-2,6-dibromphenyl)-valeriansäurenitril (VI): In 10 ml trockenen Pyridins wurden 2 g 1-Chlor-4-(3,4,5-trimethoxy-2,6-dibromphenyl)-butanon-(2) (II) gelöst und die Lösung 30 Min. auf 60—65° erhitzt. Durch Ätherzugabe schied sich das Pyridiniumchlorid als Öl ab. Es wurde abgetrennt und mit den vereinigten, auf 40° erhitzten Lösungen von 750 mg p-Nitrosodimethylanilin in 8 ml Äthanol und 500 mg Natriumcyanid in 3 ml Wasser unter heftigem Rühren übergossen. Aus dem tiefrot gefärbten Reaktionsgemisch schieden sich 1,7 g

[2] *H. R. Frank, P. E. Fanta* und *D. S. Tarbell*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2318 (1948).

(65,4% d. Th.) des roten Anils VI ab. Aus Benzol-Äthanol-Gemisch umkristallisiert, bildet es intensiv rote Prismen vom Schmp. 170—172°.

$C_{22}H_{23}Br_2N_3O_4$ (553,2). Ber. C 47,76, H 4,19, N 7,59.
Gef. C 47,99, H 4,67, N 7,34.

α-Keto-γ-(3,4,5-trimethoxy-2,6-dibromphenyl)-buttersäure (VIII): 400 mg α-(p-Dimethylaminophenylimino)-β-keto-δ-(3,4,5-trimethoxy-2,6-dibromphenyl)-valeriansäurenitril (VI) wurden mit einem Gemisch von 10 ml Aceton und 10 ml 15proz. Salzsäure durch halbstündiges Erhitzen auf 40° gespalten. Das Aceton wurde dann verjagt und die ölige α-Ketosäure dreimal mit je 20 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit Wasser gewaschen und der Äther unter vermindertem Druck abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde in wenig Aceton aufgenommen und der Lösung Wasser und einige Tropfen verd. HCl zugegeben. Nach einigen Tagen hatte sich die α-Ketosäure in perlmutterglänzenden Blättchen abgeschieden. Über P_2O_5 getrocknet, zeigte sie den Schmp. 83,5—85,5°. Ausb. 85% d. Th.

$C_{13}H_{14}Br_2O_6$ (426,1). Ber. C 36,64, H 3,31. Gef. C 37,08, H 3,53.

Das *2,4-Dinitrophenylhydrazon* der α-Keto-γ-(3,4,5-trimethoxy-2,6-dibromphenyl)-buttersäure bildet aus Methanol gelbe Nadeln vom Schmp. 195—197°.

$C_{19}H_{18}Br_2N_4O_9$ (606,2). Ber. N 9,24. Gef. N 8,89.

2-Hydroxy-3-β-(3,4,5-trimethoxy-2,6-dibromphenyl)-äthyl-chinoxalin: 90 mg des roten Anils VI wurden durch kurzes Aufkochen mit einem Gemisch von 1 ml 35proz. Salzsäure und 1 ml Eisessig zerlegt. Zu der noch heißen und fast farblosen Lösung wurden 20 mg o-Phenylendiamin zugefügt und das Reaktionsgemisch weitere 10 Min. auf siedendem Wasserbad erhitzt. Durch vorsichtige Wasserzugabe schied sich das Chinoxalinderivat in weißen Nadeln aus, die, aus Eisessig umkristallisiert, bei 224—225° schmolzen.

$C_{19}H_{18}Br_2N_2O_4$ (498,2). Ber. N 5,62. Gef. N 5,80.

β-(3,4,5-Trimethoxy-2,6-dibromphenyl)-propionsäure (X) aus VIII: 42,6 mg (0,1 mMol) der α-Ketosäure VIII wurden in 1 ml 0,1 n NaOH gelöst, die Lösung auf pH 7 gebracht und mit 0,3 ml 3proz. Wasserstoffsuperoxydlösung behandelt. Nach etwa 15 Min. hat sich fast die theoretische Menge von Kohlendioxyd abgespalten (in einer Gasmikrobürette volumetrisch gemessen). Das Reaktionsgemisch wurde dann angesäuert und die Säure X aus Äthanol umgelöst. Schmp. 120—121°. Mit demselben auf anderem Wege[2] dargestellten Präparat zeigte diese Säure keine Schmelzpunkterniedrigung.

α-Keto-γ-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-buttersäure (VII): 1,5 g des α-(p-Dimethylaminophenylimino)-β-keto-δ-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-valeriansäurenitrils wurden mit 60 ml 15proz. Salzsäure übergossen und die Suspension 30 Min. bei Zimmertemp. gründlich durchgeschüttelt. Zwecks Vervollständigung der Spaltung wurde das Reaktionsgemisch weiter noch 10 Min. lang auf 60° erhitzt, dann dreimal mit je 50 ml Äther extrahiert, die äther. Auszüge mit verd. Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen, getrocknet, mit Aktivkohle behandelt und der Äther verjagt. Der ölige Rückstand hat nach einigem Stehen durchkristallisiert. Nach zweimaligem Umlösen aus Äther wurden farblose Prismen vom Schmp. 136—137° gewonnen. Ausb. 80% d. Th.

$C_{13}H_{16}O_6$ (268,3). Ber. C 58,20, H 6,01. Gef. C 58,35, H 6,34.

Das *2,4-Dinitrophenylhydrazon* der α-Ketosäure VII bildete sich zum Unterschied von dem der α-Ketosäure VIII weit schwieriger. Es bildet aus Methanol tiefgelbe Nadeln vom Schmp. 211—213°.

$C_{19}H_{20}N_4O_9$ (448.4). Ber. N 12,49. Gef. 12,22.

Die *oxydative Decarboxylierung* der α-Keto-γ-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-buttersäure mittels Wasserstoffsuperoxyds wurde analog der Decarboxylierung von VIII durchgeführt: 53,6 mg (0,2 mMol) der Ketosäure VII wurden in 2 ml 0,1 n NaOH gelöst, die Lösung auf pH 7 eingestellt und mit 0,5 ml 3proz. Wasserstoffsuperoxyds behandelt. Nach etwa 7 Min. kam die Kohlendioxydentwicklung zum Stillstand. Die nach dem Ansäuern gewonnene Substanz zeigte sich im Schmelz- und Mischschmelzpunkt mit der β-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-propionsäure (Schmp. 101—102°) identisch.

$C_{12}H_{16}O_5$ (240,3). Ber. C 59,98, H 6,71. Gef. C 59,53, H 7,05.

Trennung isomerer Alkohole mittels der Gas-Flüssig-Chromatographie. 1. Mitt.: Trennung der gesättigten C_5-Alkohole

Von

Friedrich Kuffner und **Dorothea Kallina**

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 20. Mai 1959)

Unter geeigneten Bedingungen können Mischungen, welche alle acht möglichen C_5-Alkohole enthalten, soweit aufgetrennt werden, daß vom Schreiber sieben Verbindungen angezeigt werden. Einfachere Mischungen können noch bessere Resultate geben. Das Paar 2-Methyl- und 3-Methyl-butanol-(1) konnte bisher nicht aufgetrennt werden. Die Retentionszeiten in der Mischung stimmen nicht genau mit denen der Reinstoffe überein.

Die ausgezeichneten Nachweismöglichkeiten, welche die Gas-Flüssig-Chromatographie bietet, wurden bisher nur selten zum Nachweis von Isomeren nebeneinander benützt; als eindrucksvolle Beispiele aus der neueren Literatur seien Arbeiten über Terpenkohlenwasserstoffe[1] und über Tetramethyl-diphenyle[2] erwähnt.

Eine Körperklasse, bei welcher der Nachweis Isomerer nebeneinander, besonders bei Vorliegen kleiner Mengen, noch nicht befriedigend möglich ist, sind die Alkohole. Wir haben deshalb untersucht, wieweit die Gas-Flüssig-Chromatographie für die Bearbeitung dieser Frage brauchbar ist, und haben zunächst die gesättigten C_5-Alkohole gewählt, da hier eine nicht ganz geringe Anzahl von Isomeren möglich ist, die alle leicht

[1] *A. Liberti* und *G. P. Cartoni* in *D. H. Desty*, Gas Chromatography, London 1958, S. 323.

[2] *G. H. Beaven*, ibid., S. 349.

zugänglich sind. Ordnet man die acht Isomeren nach dem Siedepunkt, so erhält man folgende Reihe (Tab. 1):

Tabelle 1

Formel Nr.	Name	Siedepunkt °C
I	1,1-Dimethylpropanol	102
II	2,2-Dimethylpropanol	113—114
III	3-Methyl-butanol-(2)	113—114
IV	Pentanol-(3)	115—116
V	Pentanol-(2)	118—119
VI	2-Methyl-butanol-(1)	128
VII	3-Methyl-butanol-(1)	132
VIII	Pentanol-(1)	138

Von den geprüften stationären Phasen gaben Dinonylphthalat (Di-3,3,5-trimethylhexyl-phthalat), ein Silicon (Griffin & George S. E. 30), Leybolds Hochvakuumöl F und ein Polyäthylenglykol-monomethyläther (mit n = 8...9) die am wenigsten günstigen Resultate, obwohl auch

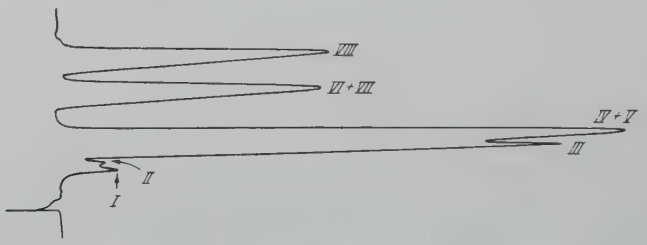


Abb. 1. Trennung der acht isomeren Amylalkohole an der Polyäthylenglykol-Säule (Strömungsgeschw. 3,1 l/Stde., Kolonnentemp. 101 °C)

sie manche glatte Trennung ermöglichten. Mit Polyäthylenglykol (Carbowax 300) fanden wir hingegen in einem Gemisch etwa gleicher Mengen aller acht Isomeren sechs scharfe Zacken, bei günstigeren Mischungsverhältnissen eine zusätzliche Schulter (Abb. 1).

Als wahrscheinlich neue stationäre Phasen bewährten sich Ricinusöl sowie Lanolin, welche ebenfalls sechs Zacken gaben, die in günstigen Fällen bis zur Grundlinie durchgingen. Bei geeigneten Mischungsverhältnissen zeigten sich neben fünf Zacken noch zwei Schultern, so daß wieder sieben verschiedene Stoffe angezeigt wurden. In keinem Falle trennte sich, trotz der immerhin um 4° auseinanderliegenden Siedepunkte, das Gemisch von 2-Methyl- und 3-Methylbutanol-(1).

Da die zur Identifizierung verwendeten Retentionszeiten *Rz* der Reinsubstanzen nicht genau mit denen im Gemisch übereinstimmen, und da sie überdies gegen Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit empfindlich sind, ist zur Identifizierung das Mitlaufenlassen des Standards notwendig. Wir messen dabei die *Rz* an der Spitze des Schreiberausschlages,

was insbesondere bei Schultern die einzige einfache Ablesung vorstellt. Leider gehen aber schnell nacheinander auftretende Stoffe bei Vergrößerung der Menge eines Nachbars leicht in der sich verbreiternden Zacke dieses Nachbars unter, so daß sie entweder ganz verschwinden oder doch nur als Schulter auftreten. Dies muß bei der Identifizierung entsprechend sorgfältig und kritisch berücksichtigt werden.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden mit einem VPC-Apparat der Firma Griffin & George, London (Modell Mk II), ausgeführt, bei welchem der Eingangsdruck dem Atmosphärendruck gleich ist und die Strömungsgeschwindigkeit durch Unterdruck am Detektorausgang eingeregelt wird. Die verwendeten Säulen haben bei einem Innendurchmesser von 8 mm eine Länge von 182 cm; Verdopplung der Länge oder Kombination zweier verschieden beschickter Kolonnen verbesserte die Trennung nicht. Der Vorschub der Schreiberrolle betrug 6″ Stde., höhere Papiergeschwindigkeit ließ keinen Vorteil erkennen. Die Ergebnisse bei den besten, von uns gefundenen Bedingungen seien näher ausgeführt; die Retentionszeit *Rz* wurde am Scheitel der Kurven gemessen.

1. Stationäre Phase: Polyäthylenglykol (Carbowax 300) auf Celit 545 (geschlämmt, getrocknet und gesiebt, 125 ... 500 μ), 30:100 Gewichtsteile. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases (N_2) von 3 l/Stde. (50 ml/min.) und einer Säulentemperatur von 100° C trennten sich in einem Gemisch der acht Amylalkohole alle Isomeren, ausgenommen VI von VII und, in vielen Fällen, III und/oder IV von V (s. auch Abb. 1). Der von V gut trennbare Alkohol I konnte noch in einem Mischungsverhältnis von 1:100 neben V nachgewiesen werden. Die *Rz*-Werte der Reinstoffe (Tab. 2, Spalte A) stimmten nicht genau mit denen der betr. Alkohole im Gemisch (Spalte B) überein.

Tabelle 2. *Rz*-Werte (in Min.) der reinen Isomeren bzw. *Rz*-Werte in einem Gemisch aller Isomeren unter verschiedenen Bedingungen (Legende im Text)

Alkohol	A	B	C	D
I	5	5,2	3,6	3,4
II	8	8,2	4,4	4,4
III	8,8	9,2	5	5,4
IV	9,6	9,2	7,6	8,6
V	10,8	10,8	6,4	8,6
VI	15,2	15,2	9,2	11
VII	16,0	15,2	9,4	11
VIII	19,2	19,4	13,1	13,2

2. Stationäre Phase: Ricinusöl auf Celit (wie oben behandelt), 20:100 Gewichtsteile.

Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 3,2 l/Stde. und einer Säulentemperatur von 90° C zeigte sich bei der Untersuchung eines Gemisches aller acht Isomeren im abfallenden Ast der 1. Zacke (d. i. das Isomere I) eine Schulter des Isomeren II, dann folgte die Zacke des Isomeren III. Im

Anstieg zur 3. Zacke (des Isomeren IV) zeigte sich eine Schulter (Isomeres V); die 4. Zacke bestand aus den ungetrennten Isomeren VI und VII, die letzte, 5. Zacke entsprach dem n-Pentanol-(1) (VIII). Analysendauer 23 Min.

In Tab. 2 finden sich in Spalte C die *Rz*-Werte der Einzelalkohole, in Spalte D die eines Gemisches, u. zw. bei der Strömungsgeschwindigkeit 3 l/Stde. und der Säulentemperatur 102° C, also unter etwas anderen Bedingungen als oben angegeben.

An der Ricinusöl-Kolonne zeigt sich besonders stark die Abhängigkeit der gemessenen *Rz*-Werte von der Konzentration der Einzelalkohole und der Menge der injizierten Mischung; die angegebenen Zahlen sollen also nur zur Veranschaulichung der Trennungsgüte dienen.

3. Stationäre Phase: *Lanolin* auf Celit (wie oben behandelt) 20:100 Gewichtsteile. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 3,4 l/Stde. und einer Säulentemperatur von 100° C zeigte eine Mischung der acht Isomeren sechs steile Zacken. Ungetrennt blieben hier II + III und wieder VI + VII. Ein Gemisch der Alkohole III, IV und V gab drei deutlich getrennte Zacken.

Hydrothermalsynthese von Phosphaten zweiwertiger Metalle*

Von

E. Hayek und H. Petter

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 26. Mai 1959)

Durch Umsetzung weniger definierter Fällungsprodukte in geeigneten wäßrigen Lösungen bei etwa 400° konnten die Hydroxylapatite von Strontium, Barium und Cadmium in mikroskopisch kristalliner Form erhalten werden. Kristalliner Bleihydroxylapatit entsteht nach dem Verfahren der Homogenfällung aus ammoniakalischer Tartratlösung. Magnesium und Zink bilden hydrothermal keine Apatite. In saurem Gebiet sind die Pyrophosphate von Calcium und Magnesium unter den hydrothermalen Bedingungen stabil. Sulfat tritt nicht in das Apatitgitter ein.

Vor einiger Zeit konnten wir über die Darstellung von makroskopischen Kristallen des Calcium-hydroxylapatites $Ca_5(PO_4)_3OH$ und die Gewinnung von mikrokristallinem Calcium-fluorapatit durch Hydrothermalsynthese berichten[1]. Es schien von Interesse, diese Möglichkeit der Gewinnung definierter kristalliner Substanzen auch bei verwandten Stoffen anzuwenden, welche bisher noch nicht in analytisch zufriedenstellender und kristalliner Form erhalten worden sind. So war vor allem die Apatitbildung bei den Phosphaten der zweiwertigen Elemente zu überprüfen.

Die Fähigkeit zweiwertiger Kationen, basische Phosphate der Formel $M_5(PO_4)_3OH$ vom Gittertyp des Minerals Apatit zu bilden, ist z. T. schon länger bekannt, ausführlich aber von *Klement*[2] untersucht und

---

* Herrn Prof. Dr. *R. Klement*, München, zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] *E. Hayek, W. Böhler, J. Lechleitner* und *H. Petter*. Z. anorg. allg. Chem. **295**, 241 (1958).

[2] *R. Klement*, Z. anorg. allg. Chem. **228** bis **245** (1936—1940).

für Sr bestätigt bzw. für Pb, Cd und Ba neu gefunden worden. Die entsprechenden Ionen haben ebenso wie Ca^{2+} Radien (nach *V. M. Goldschmidt*) von über 1 Å, die kleineren zweiwertigen Kationen von Mn, Mg und Zn erweisen sich nach *Klement* nicht als fähig zur Apatitbildung. Für Zn wird eine solche angenommen[3], doch liegen weder Analysen noch Röntgendiagramme davon vor.

Wir konnten durch hydrothermale Bildung von Hydroxylapatiten die Ergebnisse von *Klement* bestätigen bzw. erweitern, indem wir mikrokristalline Präparate von über 0,02 mm Größe, die innerhalb etwa 1% das Atomverhältnis Metall/P = 1,67 des Apatites aufwiesen, von Sr, Ba und Cd erhielten. Die Darstellung von kristallinem Bleihydroxylapatit erzielten wir in einfacherer Weise nach dem kürzlich beschriebenen Verfahren[4] der Homogenfällung durch Komplexacidifizierung.

Sr-Hydroxylapatit erwies sich in seiner Bildungsweise sehr ähnlich der Ca-Verbindung, er zeigt ein ebenso breites Existenzgebiet und ist auch gegen Hydrolyse bei 100° C beständig und bei trockenem Erhitzen auf 1000° stabil.

Ba-Hydroxylapatit unterscheidet sich von den vorigen durch seine Hydrolyse zu tertiärem Phosphat in Wasser bei 100°, er ist jedoch thermisch ebenfalls stabil.

Cd-Hydroxylapatit hat ein wesentlich engeres Existenzgebiet als die Erdalkaliapatite, und zwar nur in einem pH-Gebiet von etwa 7 bis 8, da in stärker alkalischem Gebiet leicht Abscheidung von CdO, in schwächer alkalischem von tertiärem Phosphat stattfindet. Auch die thermische Stabilität ist geringer, bei 600° findet bereits Braunfärbung statt.

Die Hydrothermalversuche mit Mg und Zn ergaben die gleichzeitige Existenz von tertiärem Phosphat und Hydroxyd bzw. Oxyd, dies schließt allerdings das Bestehen von basischen Salzen bei tieferen Temperaturen nicht aus. Bei Mg zeigt sich in saurem Gebiet unter hydrothermalen Bedingungen das Pyrophosphat bemerkenswert stabil. Wir überprüften im Anschluß an diese Feststellung unsere Ergebnisse[1] im Ca-PO_4-System und mußten feststellen, daß auch in diesem System nicht $CaHPO_4$, sondern $Ca_2P_2O_7$ neben Hydroxylapatit bei pH von etwa 4,5 nach der hydrothermalen Umsetzung vorliegt.

Der Vergleich der Röntgendiagramme der synthetischen Apatite zeigte erwartungsgemäß ein Zusammenrücken der korrespondierenden Linien, d. h. eine Erweiterung der Elementarzellen mit steigendem Ionenradius in der Reihe Cd, Ca, Sr, Ba.

Bei den Versuchen über isomorphen Ersatz von Ca durch Mg unter hydrothermalen Bedingungen erhielten wir bei mittleren pH-Werten an

[3] *F. Giesecke* und *W. Rathje*, Ber. dtsch. Chem. Ges. **74**, 357 (1941).

[4] *E. Hayek, M. Hohenlohe-Profanter, B. Marcic* und *E. Beetz*, Angew. Chem. **70**, 310 (1958).

Stelle von Hydroxylapatit das tertiäre Ca-Phosphat, durchaus entsprechend unseren Versuchen über die Stabilisierung dieser Verbindung durch Mg-Zusätze bei normalen Fällungsreaktionen[5]. In stärker alkalischer Lösung entsteht Hydroxylapatit. Im Röntgendiagramm ist kein deutlicher Unterschied gegenüber der reinen Substanz festzustellen, also scheint kein wesentlicher Einbau des Mg in das Apatitgitter stattzufinden, sondern Mg zumindest bei größeren Beimengungen in einer anderen Phase vorzuliegen.

Schließlich wurde noch der Einfluß von Na_2SO_4 auf die Kristallisation von Ca-Hydroxylapatit geprüft. Die Möglichkeit des Ersatzes von PO_4 durch SO_4 bei gleichzeitigem Ersatz von Ca durch Na ist im hydrothermalen System wegen der von *Klement*[6] gefundenen Instabilität dieser Systeme gegen Wasser nicht zu erwarten. Es zeigte sich dementsprechend auch nur, daß das Sulfat-Ion sich ähnlich wie CO_3^{2-} sehr ungünstig auf die Kristallisation auswirkt, indem Apatitpräparate, die unter sonst gleichen Bedingungen ohne Sulfat gut kristallin wurden, mit Sulfat röntgenographisch unverändert, aber mikroskopisch amorph blieben.

Experimenteller Teil

Apparatur und Analyse

Es wurde ein Autoklav von ca. 20 ml Inhalt mit Silberauskleidung wie früher beschrieben[1] verwendet und die Umsetzungen bei 390—420° während 36 bis 72 Stdn. durchgeführt.

Die Bestimmung der Metalle erfolgte in der Regel komplexometrisch, Barium wurde als Sulfat und Magnesium z. T. als Pyrophosphat bestimmt. Die Röntgenaufnahmen wurden mit Cu-$K\alpha$-Strahlung in einer Kamera von 57,3 mm Durchmesser vorgenommen.

$Sr_5(PO_4)_3OH$

Ein mikroskopisch amorphes, aber röntgenographisch bereits als Apatit erkennbares Präparat wurde durch Fällung einer ammoniakal. $Sr(NO_3)_2$-Lösung mit einer ammoniakal. Ammonphosphatlösung analog einer für Ca angegebenen Methode[7] dargestellt. 2 g eines solchen bei 400° getrockneten Präparates wurden mit 200 mg $Sr(OH)_2$ und 10 ml 2 n NaOH bei 420° 72 Stdn. umgesetzt. Das bei 110° getrocknete Produkt zeigte Nadeln von 0,03 mm Länge.

Analyse: Gef.: Sr 57,8, PO_4 37,7, Sr/P 1,66.
Ber.: Sr 59,3, PO_4 38,5, Sr/P 1,67.

Die Substanz enthält also noch etwas Wasser. Sie verändert beim Kochen in reinem Wasser dessen pH-Wert nicht, ebenso nicht die 2 Stdn. bei 1000° geglühte Substanz.

Das sehr scharfe Pulverdiagramm, welches ebenfalls durch Glühen nicht

[5] *E. Hayek* und *H. Newesely*, Mh. Chem. **89**, 88 (1958).
[6] *R. Klement* und *P. Dihn*, Z. Elektrochem. **48**, 331 (1942).
[7] *E. Hayek* und *W. Stadlmann*, Angew. Chem. **67**, 327 (1955).

verändert wird, entspricht im wesentlichen dem eines von *Klement*[8] angegebenen Präparates, welches ein Sr/P-Verhältnis von 1,50 aufwies.

d/2 mm	Intensität 1—10	*d* 2 mm	Intensität 1—10	*d*/2 mm	Intensität 1—10
10,70	1	29,26	2	42,49	1
12,45	1	30,61	3	43,75	2
13,97	3	31,48	2	45,49	1
15,53	10	34,98	1	46,20	1
16,18	3	35,66	2	47,26	3
19,53	2	36,83	3	49,16	2
22,61	4	37,66	2	49,64	2
23,42	2	39,46	1	51,40	1
23,74	4	40,14	1	52,57	1
24,66	2	41,00	1	54,19	2
25,13	5	41,57	1	55,20	1

Röntgendiagramm vom Strontiumhydroxylapatit

$Ba_5(PO_4)_3OH$

Das Ausgangsprodukt wurde durch Eintropfen einer Phosphorsäurelösung in eine Bariumhydroxydlösung bis zum pH-Wert 8,2 hergestellt. Das Pulverdiagramm der amorphen Fällung stimmte im wesentlichen mit dem Diagramm von *Klement*[9] überein, welches er von einem Präparat der Analyse Ba/P 1,64 erhalten hat.

Ein hydrothermaler Umsatz dieses Produktes mit Wasser änderte das Röntgendiagramm in das eines tertiären Phosphates. Erst durch Umsetzung mit 1 n $Ba(OH)_2$-Lösung oder 2 n NaOH konnten kristalline Apatit-Präparate erhalten werden in Form von ca. 0.02 mm großen dicken Prismen. Das Atomverhältnis Ba/P von 1,68 entspricht gut dem theoretischen Wert für den Apatit 1,67, das bei 110° getrocknete Präparat enthielt jedoch noch etwa 1,5% Wasser. Das Pulverdiagramm ist scharf und dem von *Klement* angegebenen weitgehend ähnlich.

Durch kochendes Wasser wird das Salz zu tertiärem Phosphat hydrolysiert. Es ist auch nicht gegen Essigsäure stabil. Glühen bei 1000° verändert das Präparat jedoch nicht.

d/2 mm	Intensität	*d*/2 mm	Intensität	*d*/2 mm	Intensität
10,26	3	23,61	5	37,55	1
11,51	1	27,61	3	39,00	1
13,38	4	28,37	2	40,09	1
14,51	10	28,98	2	44,25	2
15,26	4	29,85	3	46,37	3
18,42	1	33,40	2	50,56	2
19,56	2	34,65	2	52,90	1
21,30	4	35,60	2		
22,15	4	37,34	1		

Röntgendiagramm von Bariumhydroxylapatit

[8] *R. Klement*, Z. anorg. allg. Chem. **242**, 215 (1939).
[9] *P. Dihn* und *R. Klement*, Z. anorg. allg. Chem. **240**, 31 (1938).

$Cd_5(PO_4)_3OH$

Das Ausgangsprodukt $Cd_3(PO_4)_2$ wurde nach *Klement*[10] hergestellt. Die hydrothermale Umsetzung mit 2 n Natronlauge ergab ein braunes Gemenge, mit n 10 NaOH ein ziemlich homogenes Produkt, welches aber auch durch Nachbehandlung mit reinem Wasser nicht ideal kristallin wurde. Das beste Produkt wurde durch Umsatz von 2 g tert. Phosphat mit 0,1 g $Cd(OH)_2$ und 10 ml n 10 NaOH erhalten, welches bei einem End-pH-Wert von 7,0 nadelige Kristalle von einer Länge bis zu 0,025 mm zeigte. Die Analyse ergab 64,9% Cd und 33,2% PO_4 gegenüber ber. 65,1% Cd und 33,4% PO_4.

Beim trockenen Erhitzen tritt, wie nach *Klement*, bei 600° Braunfärbung ein. Das Pulverdiagramm war scharf und ermöglichte über die Angaben von *Klement* hinaus die Indizierung weiterer Reflexe nach der dort verwendeten Formel $\sin^2 \vartheta = 0{,}0097k + (h^2 + hk + k^2)\, 0{,}0135\, l^2$.

$d/2$ mm	Intensität 1—5	$\sin^2 \vartheta$ gef.	$\sin^2 \vartheta$ ber.	hkl
11,29	2	0,0383	0,0388	200
12,08	2	0,0433	0,0426	111
13,52	1	0,0546	0,0540	002
14,85	5	0,0657	0,0637	102
16,37	5	0,0795	0,0814	211
16,87	5	0,0842	0,0831	112
20,44	1			
21,53	1			
22,92	1			
24,05	3	0,1660	0,1647	113
24,80	2	0,1759	0,1801	312
25,70	4	0,1881	0,1892	213
26,10	1			
26,78	3	0,2030	0,2037	410
27,92	1			
28,88	1			
29,76	1			
30,70	1			
32,20	2	0,2840	0,2839	214
33,23	4	0,3002	0,3007	510
35,48	1			
37,62	1			
38,99	1			
39,76	4	0,4089	0,4121	432
41,61	1			
45,20	2	0,5035	0,5034	620
45,75	2	0,5131	0,5146	116
50,30	1			
51,40	1			
52,60	2			
53,05	1			
54,07	1			
56,42	2			

Röntgendiagramm von Cadmiumhydroxylapatit

[10] *R. Klement* und *F. Zureda*, Z. anorg. allg. Chem. **245**, 229 (1940).

Magnesiumphosphate

Als relativ gut lösliches Salz wurde $MgHPO_4 \cdot 7\,H_2O$ eingesetzt. Seine hydrothermale Umsetzung mit Wasser (0,5 bis 2 g mit 10 ml H_2O) ergab kristalline Produkte von bis 0,1 mm Größe und dem Atomverhältnis Mg : P = = 1,03, mit 22,2% Mg und 83,8% PO_4 gegen ber. 21,8% Mg und 85,3% PO_4 für $Mg_2P_2O_7$. Auch das Pulverdiagramm stimmt mit dem des durch Glühen von $MgNH_4PO_4$ erhaltenen Pyrophosphats überein. Dieses bleibt somit auch während der etwa 5 Stdn. dauernden Abkühlperiode stabil.

Aus Gemischen von $MgHPO_4 \cdot 7\,H_2O$ und MgO (2:1 und 1:1) mit Wasser erhielten wir $Mg_3(PO_4)_2$, beim Molverhältnis 1:2 ein Gemenge von tert. Phosphat und $Mg(OH)_2$. Ein basisches Phosphat zeigte sich röntgenographisch nicht.

Zinkphosphate

Als Rohmaterial wurde ein durch Fällung von $Zn(NO_3)_2$ mit Na_2HPO_4-Lösung erhaltenes tertiäres Phosphat mit einem Zn/P-Verhältnis 1,51 eingesetzt. Dieses wurde beim hydrothermalen Umsatz mit Wasser kristallin, ohne jedoch das Zn/P-Verhältnis zu ändern.

Versuche mit einem aus schwach alkalischer Lösung gefällten Produkt führten in Na_2HPO_4-Lösung bei verschiedenen pH-Werten nicht zur Kristallisation, sondern zu Gemengen des tertiären Salzes mit ZnO.

Magnesium-Ion und Calcium-phosphate

Aus der hydrothermalen Umsetzung von verschiedenen Gemengen von $CaHPO_4$ und $MgHPO_4$ in NaOH ergaben sich Gemische von Calciumapatit mit Magnesiumsalzen. Bei Umsatz von 0,5 g $CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O$ mit 0,05 g $MgHPO_4 \cdot 3\,H_2O$ in Wasser entstand röntgenographisch homogenes $Ca_3(PO_4)_2$.

Calciumpyrophosphat

Das Produkt aus 1 g amorphem Hydroxylapatit, 4,4 g $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ und 10 ml H_2O zeigt mikroskopisch neben Hydroxylapatit kleine würfelähnliche Kristalle, welche, unter dem Mikroskop ausgelesen, bei der Analyse ein Ca/P-Verhältnis 1,5 ergaben und zunächst für $CaHPO_4$ angesprochen wurden[1]. Der Vergleich des Röntgenogramms mit Glühprodukten des Hydrogenphosphates zeigte jedoch, daß es sich um $Ca_2P_2O_7$ handelt, welches nicht nur gleiches Ca/P-Verhältnis zeigt, sondern auch morphologisch ähnlich ist.

Einbauversuch von Sulfation in Calciumapatit

Je 2 g amorpher Calciumhydroxylapatit wurde mit 1,66 bzw. 0,65 g Na_2SO_4 und 10 ml 2 n NaOH bei 400° 72 Stdn. umgesetzt. Das Pulverdiagramm war gegenüber dem Ausgangsprodukt unverändert und eine Kristallisation nicht feststellbar.

Bleihydroxylapatit

Wie bereits kurz berichtet[4], konnte durch Kochen einer alkalischen Tartratkomplexlösung von Bleiphosphat mit Ammonnitrat $Pb_5(PO_4)_3OH$ in Form von 0,01 mm langen Nadeln erhalten werden. Die Analyse ergab Pb = 76,1%, PO_4 = 21,2% gegen ber. 77,4 bzw. 21,1% entsprechend einem Pb/P-Verhältnis von 1,65, statt ber. 1,67. Das Pulverdiagramm stimmt mit dem eines von *Klement*[11] durch Hydrolyse von $PbHPO_4$ dargestellten Präparates, welches mikroskopisch nicht kristallin war, hinreichend überein.

[11] *R. Klement*, Z. anorg. allg. Chem. **237**, 161 (1938).

Über die Struktur der künstlichen Harze

10. Mitt.: Zum qualitativen Nachweis von Phenol-Formaldehyd-Harzen

Von

G. Zigeuner, K. Jellinek, D. Normann und **K. Elbel**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 29. Mai 1959)

Bei oxydativer Alkalischmelze von Phenolalkoholen und entsprechenden Härtungsprodukten entstehen neben den zu erwartenden Phenolcarbonsäuren weitere Hydroxybenzolcarbonsäuren, die durch Nebenreaktionen gebildet werden. Phenol-Methylen-Mehrkerne unterliegen der oxydativen Spaltung je nach Struktur nach bestimmten Richtlinien. Die oxydative Alkalischmelze ist zum qualitativen Nachweis von Phenoplasten geeignet.

In früheren Mitteilungen[1,2] konnte gezeigt werden, daß CH_2—N—CH_2-Brücken in Phenol-Hexamethylentetramin-Kondensaten durch oxydative Alkalischmelze mit PbO_2 unter Oxydation und Bildung der entsprechenden Phenolcarbonsäuren gecrackt werden. Die Ergebnisse dieser Abbaureaktion lassen Schlüsse auf die Struktur der Ausgangskondensate zu[3]. In Fortsetzung der Arbeiten wurde nun das Verhalten von

[1] *G. Zigeuner* und *K. Jellinek*, Mh. Chem. **87**, 793 (1956).

[2] *G. Zigeuner* und *K. Jellinek*, Mh. Chem. **90**, 232 (1959).

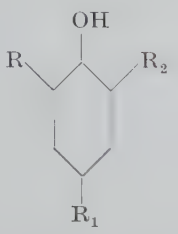
[3] Wie ein zusätzlicher Versuch (gemeinsam mit *E. A. Gardziella*) zeigt, kommt dem von *J. Tscherniac* (DRP 134 979) aus Methylolphthalimid und Phenol gewonnenen Phthalimidomethyl-phenol vom Schmp. 205° im Gegensatz zur Auffassung von *G. Zigeuner*, *E. Ziegler* und *F. Aspan*, Mh. Chem. **81**, 480 (1950), die Struktur eines 4-Phthalimidomethyl-phenols zu; bei der oxydativen Alkalischmelze entsteht nur p-Hydroxybenzoesäure XII. Ein weiteres Phthalimido-methylphenol vom Schmp. 152° wurde als 2-Phthalimido-methylphenol erkannt; bei der oxydativen Alkalischmelze entsteht Salicylsäure XI.

Phenolalkoholen, deren Härtungsprodukten, Resolen, definierten Phenol-Methylen-Mehrkernen, Novolaken sowie entsprechenden Hexamethylentetramin-Härtungskondensaten gegenüber der oxydativen Alkalischmelze mit PbO_2 näher studiert. Infolge von Nebenreaktionen, die beim oxydativen Abbau der Phenolalkohole und Resole eintreten, kann unsere Abbaumethode in diesem Falle nicht zur Aufklärung von Strukturproblemen herangezogen werden. Phenol-Methylen-Mehrkerne unterliegen je nach Struktur der Crackreaktion mit PbO_2 und Alkalien nach bestimmten Regeln: die Vielzahl der hier möglichen Reaktionen, die zu gleichen Spaltprodukten führen, erschwert jedoch Rückschlüsse auf die Konstitution der Ausgangskörper. Hingegen kann bei Abbau der jeweiligen Härtungsprodukte (Resitole, Novolak-Hexa-Kondensate) doch ein gewisser Einblick in den Vernetzungsgrad der Phenoplaste gewonnen werden. In jedem Fall ist die oxydative Alkalischmelze von technisch gewonnenen Kondensaten zum qualitativen Nachweis von Phenol-Formaldehyd-Kondensaten geeignet, da kaum ein anderes Harz bei gleicher Behandlung die Reihe von Phenolcarbonsäuren geben könnte, die bei der von uns entwickelten Crackreaktion entsteht.

Die oxydative Alkalischmelze der Phenolalkohole I, II führt hauptsächlich zu Hydroxytrimesinsäure XV, daneben ist Abspaltung von Formaldehyd bzw. Decarboxylierung zu XIII und XIV feststellbar. Die Schmelzen der I und II entsprechenden Härtungsprodukte zeigen ein ähnliches Bild. Bei Abbau der Dialkohole III und IV sowie der aus III und IV gewonnenen Härtungsprodukte sind analoge Ergebnisse wie bei Abbau von I und II zu beobachten. Das 2,4,6-Trishydroxymethylphenol V gibt neben viel Hydroxytrimesinsäure XV etwas 4-Hydroxyisophthalsäure XIV und Spuren p-Hydroxybenzoesäure XII. Aus dem Härtungsprodukt von V entsteht ebenfalls viel XV, daneben jedoch viel 4-Hydroxyisophthalsäure XIV und in geringerer Ausbeute 2-Hydroxyisophthalsäure XIII, Salicylsäure XI und p-Hydroxybenzoesäure XII. Der oxydative Abbau des Diphenylmethantetraalkohols VI führt zu viel XV, XIV und XIII, daneben finden sich in kleinen Mengen XI und XII.

Ein analoges Bild zeigt die Oxydation der Dialkohole VII und VIII und der Monoalkohole IX und X. Das 2,6-Bishydroxymethylphenol VII wird in 2-Hydroxyisophthalsäure XIII neben wenig Salicylsäure XI, sein Härtungsprodukt in Salicylsäure XI, p-Hydroxybenzoesäure XII, 4-Hydroxyisophthalsäure XIV und viel 2-Hydroxyisophthalsäure XIII übergeführt. Aus dem Dialkohol VIII entsteht viel 4-Hydroxyisophthalsäure XIV und wenig p-Hydroxybenzoesäure XII. Die Hydroxymethylphenole IX und X werden in die entsprechenden Monocarbonsäuren XI und XII umgewandelt, daneben entsteht, wahrscheinlich durch vorangegangene Kondensation zu Methylen-Mehrkernen und sekundären Abbau dersel-

ben, 4-Hydroxyisophthalsäure XIV. Für diese Annahme spricht, daß die Härtungsprodukte von IX und X neben XI bzw. XII relativ viel 4-Hydroxyisophthalsäure XIV liefern.



: $R = R_2 = CH_3$, $R_1 = CH_2OH$
: $R_1 = R_2 = CH_3$, $R = CH_2OH$
: $R = CH_3$, $R_1 = R_2 = CH_2OH$
: $R = R_2 = CH_2OH$, $R_1 = CH_3$
: $R = R_1 = R_2 = CH_2OH$
: $R = R_2 = CH_2OH$
$R_1 = —CH_2—C_6H_2—$(4-OH-3,5-bis-CH_2OH)
: $R = R_2 = CH_2OH$, $R_1 = H$

VIII: $R_1 = R_2 = CH_2OH$, $R = H$
IX: $R = R_1 = H$, $R_2 = CH_2OH$
X: $R = R_2 = H$, $R_1 = CH_2OH$
XI: $R = R_1 = H$, $R_2 = COOH$
XII: $R = R_2 = H$, $R_1 = COOH$
XIII: $R_1 = H$, $R = R_2 = COOH$
XIV: $R = H$, $R_1 = R_2 = COOH$
XV: $R = R_1 = R_2 = COOH$

Wie diese Aufzählung zeigt, sind bei oxydativer Alkalischmelze der Phenolalkohole I—V neben der zu erwartenden Hydroxytrimesinsäure XV im Papierchromatogramm Mono- und Dicarbonsäuren XI—XIV festzustellen, die durch Sekundärreaktionen, wie Formaldehydabspaltung, Kondensation zu Methylenbrücken unter Formaldehydabspaltung bei nachfolgender oxydativer Spaltung, Decarboxylierungen usw., entstehen.

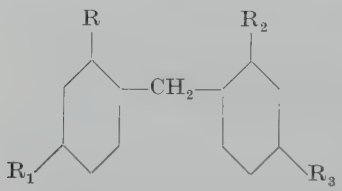
Ähnliche Effekte zeigen sich beim Abbau der Hydroxymethylphenole VI—X. Als weitere störende Nebenreaktion tritt die unter Wasserabspaltung verlaufende Kondensation von Methylolen mit freien Kernstellen zu Methylen-Mehrkernen auf, die schließlich zu Phenolcarbonsäuren gecrackt werden, deren Aufbau nicht mehr demjenigen der Ausgangsalkohole entspricht. Alle genannten störenden Nebenreaktionen treten bei steigender Schmelztemperatur in noch größerem Maße ein. So geben der p-Hydroxybenzylalkohol X und sein Härtungsprodukt bei oxydativem Abbau bei 220° p-Hydroxybenzoesäure XII neben 4-Hydroxyisophthalsäure XIV, während bei 320° zusätzlich noch Hydroxytrimesinsäure XV nachweisbar ist.

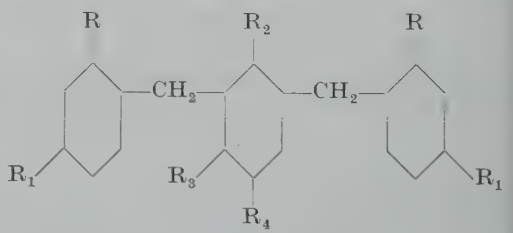
Jedenfalls ist es nicht zulässig, aus Ergebnissen der oxydativen Alkalischmelze von Phenolalkoholen bzw. deren Härtungsprodukten bindend auf die Struktur der Ausgangskörper zu schließen, doch kann die genannte Reaktion eventuell Hinweise geben. Die an den verschiedenen Härtungsstufen eines Phenol-Resols durchgeführten Abbauversuche zeigen jedoch, daß der oxydative Abbau mit PbO_2 zum qualitativen Nachweis von Phenoplasten geeignet ist. Im Papierchromatogramm der oxydativen Alkalischmelze der einzelnen Härtungsstufen (A-, B-, C-Zustand)

eines technisch gewonnenen Resols finden sich Salicylsäure XI, p-Hydroxybenzoesäure XII, 2-Hydroxyisophthalsäure XIII, 4-Hydroxyisophthalsäure XIV und Hydroxytrimesinsäure XV.

Weitere Experimente beschäftigten sich mit dem oxydativen Abbau von Phenol-Methylen-Mehrkernen und Novolaken. Aus den Modellversuchen geht, wie eingangs schon erwähnt, hervor, daß Dihydroxydiphenylmethane sowie analog gebaute Dreikerne der oxydativen Spaltung nach verschiedenen Regeln unterliegen, die von der Struktur der einzelnen Verbindungen abhängig sind. Soweit nicht besonders erwähnt, wurden die Schmelzen bei 220° durchgeführt, da auch hier bei einer Reaktionstemperatur von 320° unerwünschte Nebenreaktionen eintreten. Zur Darstellung der untersuchten 2- und 3-Kerne wurden teils bekannte Methoden angewandt, teils neue Wege eingeschlagen.

Die aus p-Kresol und Formaldehyd aufgebauten Methylen-Mehrkerne werden durch die oxydative Alkalischmelze in Hydroxytrimesinsäure XV, Hydroxyisophthalsäure XIV und p-Hydroxybenzoesäure XII übergeführt. Erwartungsgemäß konnten bei Spaltung des 2,2′-Dihydroxydiphenylmethans XVI und 4,4′-Dihydroxydiphenylmethans XVIII Salicylsäure XI bzw. p-Hydroxybenzoesäure XII nachgewiesen werden. Das 2,4′-Dihydroxy-diphenylmethan XVII unterliegt dem oxydativen Abbau nach zwei Richtungen, wobei der Brückenkohlenstoff teils vom p-Hydroxyphenylrest, teils vom o-Hydroxyphenylrest unter Bildung von Salicylsäure XI und p-Hydroxybenzoesäure XII abgelöst wird.





XVI: $R = R_2 = OH$, $R_1 = R_3 = H$

XVII: $R = R_3 = OH$, $R_1 = R_2 = H$

XVIII: $R = R_2 = H$, $R_1 = R_3 = OH$

XIX: $R = R_2 = OH$, $R_1 = R_3 = R_4 = H$

XX: $R_1 = R_2 = OH$, $R = R_3 = R_4 = H$

XXI: $R = R_3 = OH$, $R_1 = R_2 = R_4 = H$

XXII: $R_1 = R_3 = OH$, $R = R_2 = R_4 = H$

XXIII: $R = R_2 = OH$, $R_1 = R_3 = H$, $R_4 = 2\text{-}OH—C_6H_4—CH_2—$

Ebenso wie bei XVII verläuft die Crackung des 2,6-Bis-(2-hydroxybenzyl)-phenols XIX und des 2,4-Bis-(2-hydroxybenzyl)-phenols XXI in verschiedenen Richtungen; als Spaltprodukte sind 2-Hydroxyisophthalsäure XIII und Salicylsäure XI bzw. 4-Hydroxyisophthalsäure XIV und XI feststellbar. Hingegen werden die p-Hydroxybenzyl-reste des 2,6-Bis-(4-hydroxybenzyl)-phenols XX und 2,4-Bis-(4-hydroxybenzyl)-phenols XXII quantitativ unter Mitnahme der Brückenkohlenstoffe vom

Mittelkern abgetrennt. Als Reaktionsprodukt konnte nur p-Hydroxybenzoesäure XII isoliert werden. Komplizierter verläuft der oxydative Abbau des 2,4,6-Tris-(2-hydroxybenzyl)-phenols XXIII, wobei Hydroxytrimesinsäure XV, 4-Hydroxyisophthalsäure XIV, 2-Hydroxyisophthalsäure XIII, p-Hydroxybenzoesäure XII und Salicylsäure XI gebildet werden. Ein unter technischen Bedingungen dargestellter Phenolnovolak wurde bei 220° zu 4-Hydroxyisophthalsäure XV, 4-Hydroxybenzoesäure XII und Salicylsäure XI gecrackt; bei 320° entstand noch Hydroxytrimesinsäure XV, während die Salicylsäure XI im Papierchromatogramm fehlte.

Wie diese Aufstellung zeigt, werden p-Hydroxybenzylreste von 3-Kernen XX und XXII quantitativ von den Mittelkernen abgelöst, während o-Hydroxybenzylreste teils unter Mitnahme, teils unter Zurücklassung des Brückenkohlenstoffes vom Mittelkern abgesprengt werden. Da nun z. B. das alleinige Auftreten der p-Hydroxybenzoesäure XII sowohl das Vorliegen des 2-Kernes XVIII als auch der 3-Kerne XX und XXII anzeigen kann und die anderen Hydroxycarbonsäuren gleichfalls bei Crackung von Methylen-Mehrkernen verschiedener Struktur auftreten, ist es auch hier nur schwer möglich, aus dem oxydativen Abbau von Phenol-Methylen-Mehrkernen auf deren Struktur zu schließen.

Sehr schön läßt sich jedoch mit Hilfe des oxydativen Abbaues das Ansteigen des Vernetzungsgrades bei Härtung der Mehrkerne XVI—XXIII bzw. des untersuchten Novolakes mit Hexamethylentetramin zeigen. Im Papierchromatogramm der Spaltung solcher Härtungsprodukte treten vorwiegend Hydroxytrimesinsäure XV und die Isophthalsäuren XIII und XIV neben den Monocarbonsäuren XI und XII auf. Ebenso sind bei oxydativem Abbau von Phenolharz-Preßmassen sowie ausgehärteten Fertigprodukten die Phenolcarbonsäuren XI—XV papierchromatographisch feststellbar.

Abschließend kann gesagt werden, daß sich die oxydative Alkalischmelze von technisch gewonnenen Phenoplasten zweifellos zum qualitativen Nachweis dieser Polykondensate eignet, da die hierbei entstehende Folge von Phenolcarbonsäuren XI—XV kaum bei Abbau eines anderen Harzes auftreten dürfte.

Dem südwestdeutschen Kunstharz-Werk, Dr. Elbel G. m. b. H., sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

1. 2,2'-Dihydroxydiphenylmethan XVI:

a) *2-Hydroxy-3,5-dibrombenzylbromid*: Das 2-Hydroxy-3,5-dibrombenzylbromid wurde nach *Auwers* und *Schröter*[4] dargestellt, die Reinigungsmethode

[4] *K. Auwers* und *O. Schröter*, Ann. Chem. **344**, 142 (1905).

jedoch verbessert. Nach Anreiben des Rohproduktes mit Ligroin-Chloroform 7:3 konnte ein bereits reines Produkt erhalten werden, welches aus Ligroin umkristallisiert wurde. Schmp. 119°, Ausb. 70%.

b) *2-Hydroxy-3,5-dibrombenzylalkohol:* Dieser Alkohol wurde bereits von *Auwers* und *Büttner*[5] dargestellt; die Angaben der Autoren sind jedoch nur allgemein gehalten. 2 g 2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzylbromid wurden in 12 ccm Aceton gelöst, die siedende Lösung tropfenweise mit 12 ccm Wasser versetzt und das Aceton im Vak. bei Wasserbadtemp. abdestilliert. Der Phenolalkohol scheidet sich ölig ab, kristallisiert nach mehreren Stdn. und wird aus Benzol-Ligroin 1:1, evtl. unter Zusatz von Aktivkohle, umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 89°. Ausb. 50% d. Th.

c) *2,2'-Dihydroxy-3,5-dibrom-5'-chlor-diphenylmethan:* Diese Verbindung wurde schon von *Finn, James* und *Standen*[6] aus dem 2-Hydroxy-3,5-dibrombenzylbromid durch Verschmelzen mit p-Chlorphenol bei Anwesenheit von Schwefelsäure dargestellt. Besser ist es, den 2-Hydroxy-3,5-dibrombenzylalkohol mit p-Chlorphenol und $POCl_3$ nach *G. Zigeuner* und *H. Weichsel*[7] umzusetzen.

1 g 2-Hydroxy-3,5-dibrombenzylalkohol wurde mit 4 g p-Chlorphenol und 2 ccm $POCl_3$ 2 Stdn. auf 50° erwärmt, wobei der Ansatz durchkristallisierte. Nach Zersetzung mit Wasser wurde wasserdampfdestilliert und der Rückstand nach Anreiben mit Chlorbenzol aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert. Nadeln vom Schmp. 194°, Ausb. 80% d. Th.

d) *Dehalogenierung des 2,2'-Dihydroxy-3,5-dibrom-5'-chlor-diphenyl-methans zum 2,2'-Dihydroxydiphenylmethan XVI:* Die Dehalogenierung wurde nach *Finn* und *Musty*[8] durchgeführt und in einigen Punkten modifiziert. 1 g Halogen-Zweikern wurden in 40ccm 10 proz. wäßr. NaOH gelöst und allmählich mit dem Zehnfachen der berechneten Menge Raney-Ni-Al-Legierung versetzt, wobei auf gründliches Rühren zu achten ist. Nach Zugabe der Legierung rührt man noch einige Stdn., läßt 12 Stdn. stehen, filtriert vom Ni ab und säuert unter Rühren mit konz. HCl bis zur Lösung des zuerst ausfallenden $Al(OH)_3$ an. Das anfallende Diphenylmethan XVI wird durch Extrahieren mit Benzol im Soxhlet von mitausgefallener anorganischer Substanz befreit und aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 119°.

e) *2,2'-Dihydroxy-3,5,5'-trichlor-diphenylmethan:* Auch hier erwies sich das Verfahren nach *G. Zigeuner* und *H. Weichsel*[7] zur Synthese am besten geeignet. 1 g 2-Hydroxy-3,5-dichlorbenzylalkohol und 4 g p-Chlorphenol wurden mit 2 ccm $POCl_3$ 2 Stdn. bei 50° erwärmt und wie unter c) beschrieben aufgearbeitet. Schmp. 182°. Ausb. 85%. Die Verbindung war mit dem von *Finn, James* und *Standen*[6] aus 2-Hydroxy-3,5-dichlorbenzylchlorid, p-Chlorphenol und Schwefelsäure erhaltenen Produkt identisch.

Die *Dehalogenierung* zu XVI gelang wie unter d).

2. 2,4'-Dihydroxydiphenylmethan XVII:

Die Verbindung wurde bereits von *Finn, James* und *Standen*[6] erhalten. Nach unseren Erfahrungen läßt sich das 2,4'-Dihydroxy-3-chlor-3',5'-dibrom-

---

[5] *K. Auwers* und *G. Büttner*, Ann. Chem. **302**, 131 (1898).

[6] *S. R. Finn, J. W. James* und *C. J. S. Standen*, J. appl. Chem. **4**, 497 (1954).

[7] *G. Zigeuner* und *H. Weichsel*, Mh. Chem. **86**, 585 (1955).

[8] *S. R. Finn* und *J. W. G. Musty*, J. appl. Chem. **2**, 88 (1952).

diphenylmethan besser aus dem 4-Hydroxy-3,5-dibrom-benzylalkohol mit p-Chlorphenol nach *G. Zigeuner* und *H. Weichsel*[7] darstellen.

a) *4-Hydroxy-3,5-dibrombenzylbromid, 4-Hydroxy-3,5-dibrombenzylalkohol-*Das durch Bromierung von p-Kresol nach *K. Auwers*[9] erhaltene Rohpro*:*dukt wurde mit Petroläther-Chloroform 7:3 angerieben und aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 150°. Ausb. 75%. Aus dem Pseudobromid wurde der 4-Hydroxy-3,5-dibrombenzylalkohol nach *Auwers* und *Daecke*[10] dargestellt. Ausb. 95%.

b) *2,4'-Dihydroxy-3-chlor-3',5'-dibrom-diphenylmethan:* 2 g 4-Hydroxy-3,5-dibrombenzylalkohol wurden mit 8 g p-Chlorphenol und 2 ccm $POCl_3$ 2 Stdn. bei 50° kondensiert und wie üblich aufgearbeitet. Nach Anreiben aus Chloroform wurde aus Toluol umkristallisiert. Schmp. 127°, Ausb. 80%.

Die Dehalogenierung zu XVII erfolgte wie unter 1 d). Es wurden 80% an 2,4'-Dihydroxydiphenylmethan XVII vom Schmp. 118° erhalten.

3. 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan XVIII:

a) *4,4'-Dihydroxy-3,5-dibrom-3',5'-dichlor-diphenylmethan:* 1 g 4-Hydroxy-3,5-dibrombenzylalkohol wurde mit 9 g 2,6-Dichlorphenol und 5 ccm $POCl_3$ 2 Stdn. bei 50° kondensiert und wie oben aufgearbeitet. Nach Anreiben mit Benzol und Umkristallisieren aus Xylol wurden Kristalle vom Schmp. 223° erhalten. Ausb. 70%.

$C_{13}H_8Br_2Cl_2O_2$. Ber. C 36,57, H 1,89. Gef. C 36,60, H 1,92.

b) Die *Dehalogenierung* zu XVIII erfolgte wie unter 1 d). Ausb. 80% an 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan XVIII vom Schmp. 158°.

4. 2,6-Bis-(2-hydroxybenzyl)-phenol XIX:

a) *2,6-Bis-(2-hydroxy-5-chlor-benzyl)-4-chlor-phenol:* Auch hier erwies sich die Methode von *Zigeuner* und *Weichsel*[7] als am besten geeignet. 2 g p-Chlorphenoldialkohol, 15 g p-Chlorphenol und 6,5 ccm $POCl_3$ wurden 2 Stdn. auf 50° erwärmt und wie oben aufgearbeitet. Nach Anreiben mit Alkohol-Wasser 7:3 wird aus verd. Alkohol umkristallisiert. Schmp. 230°, Ausb. 80%. Die Substanz war mit einem nach *Finn, Lewis* und *Megson*[11] erhaltenen Produkt identisch.

b) *Dehalogenierung* zu XIX wie 1 d). Schmp. 160°, Ausb. 95%. XIX war bereits durch analoge Dehalogenierung von *Finn, Lewis* und *Megson*[11] erhalten worden.

5. 2,4-Bis-(2-hydroxybenzyl)-phenol XXI:

a) *2,4-Bis-(2-hydroxy-5-chlorbenzyl)-6-chlorphenol*: 1 g o-Chlorphenol-dialkohol wurde mit 10 g p-Chlorphenol und 1 ccm $POCl_3$ 1 Stde. bei 50° erwärmt und wie unter 4 a) aufgearbeitet. Nach Anreiben aus Chlorbenzol wurde aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert. Schmp. 176°, Ausbeute 65%.

$C_{20}H_{15}Cl_3O_3$. Ber. C 58,62, H 3,69. Gef. C 58,51, H 3,50.

---

[9] *K. Auwers*, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1878 (1903).

[10] *K. Auwers* und *S. Daecke*, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 3373 (1900).

[11] *S. R. Finn, G. J. Lewis* und *N. J. L. Megson*, J. Soc. Chem. Ind. **69**, 51 (1950).

b) Die *Dehalogenierung* wurde wie unter 1 d) durchgeführt. Ausb. an XXI: 60%. Schmp. 125°. Die Verbindung war mit dem von *H. L. Bender* u. a.[12] auf anderem Wege hergestellten Produkt identisch.

6. Das *2,6-Bis-(4-hydroxybenzyl)-phenol XX* und das *2,4-Bis-(4-hydroxybenzyl)-phenol XXII* wurden nach *Finn, James* und *Standen*[6] synthetisiert.

7. 2,4,6-Tris-(2-hydroxybenzyl)-phenol XXIII:

a) *2,4,6-Tris-(2-hydroxy-5-chlorbenzyl)-phenol*: 0,5 g 2,4,6-Trishydroxymethyl-phenol wurden bei 40° in 8 g p-Chlorphenol eingetragen, mit 2 ccm $POCl_3$ versetzt und 1 Stde. bei 50° erwärmt. Nach Aufarbeitung wie unter 1 c) wurde mit Chloroform angerieben und aus Chlorbenzol umkristallisiert. Schmp. 197°.

b) Die *Dehalogenierung* erfolgte wie unter 1 d). Es wurden 80% an 4-Kern XXIII vom Schmp. 158° erhalten.

$C_{27}H_{24}O_4$. Ber. C 78,62, H 5,87. Gef. C 78,83, H 5,92.

8. Oxydative Alkalischmelze:

Der oxydative Abbau wurde nach *G. Zigeuner* und *K. Jellinek*[1, 2] durchgeführt. Einzelheiten sind den Dissertationen *K. Elbel*, Graz 1956, und *D. Normann*, Graz 1957, zu entnehmen. Näheres über die papierchromatographische Trennung der Phenolcarbonsäuren: *G. Zigeuner* und *K. Jellinek*[2], *K. Jellinek*, Dissertation, Graz 1956.

---

[12] *H. L. Bender, A. G. Farnham, J. W. Guyer, F. N. Apel* und *T. B. Gibb*, Ind. Engng. Chem. **44**, 1619 (1952).

Über die Umsetzung von Chloriden der Seltenen Erden mit Lithiumborhydrid

Von

A. Brukl und **K. Rossmanith**

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 8. Juni 1959)

Durch Reaktion von wasserfreiem Samarium- bzw. Yttriumchlorid mit Lithiumborhydrid in Tetrahydrofuran konnten erstmalig Chlorid-di-borhydride der Seltenen Erden mit nur wenig Verunreinigung isoliert werden. Die Umsetzung verläuft nach der Gleichung:

$$MeCl_3 + 2\ LiBH_4 = MeCl(BH_4)_2 + 2\ LiCl.$$

Bei Lanthan konnte kein Umsatz festgestellt werden, dagegen scheint Dysprosium der Reaktion zugänglich zu sein.

Obwohl die Borhydride* von Zirkonium, Thorium, Uran(IV) und Titan(III) als thermisch stabile, sublimierbare Verbindungen bekannt sind[1], konnten wir in der Literatur keinen Hinweis finden, daß Boranate der Seltenen Erden und des Yttriums existieren oder daß nach ihnen gesucht wurde. Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Darstellung derartiger Verbindungen zu versuchen, da sich die Boranate allgemein durch interessante Eigenschaften auszeichnen.

Von den verschiedenen Methoden, die zur Herstellung von Borhydriden angewandt worden sind, erschien uns der doppelte Umsatz in Lösung, weil allgemeiner anwendbar, am vorteilhaftesten, wofür wir die wasserfreien Chloride der Seltenen Erden als Ausgangsmaterial wählten (Yttrium sollte wegen seiner großen chemischen und kristallchemischen Ähnlichkeit mit den Lanthaniden mituntersucht werden). Da Vorversuche ergeben hatten, daß trockene Oxychloride die Reak-

* Von *E. Wiberg* ist die Bezeichnung Boranate, von *H. I. Schlesinger* der Name Borhydride vorgeschlagen worden. Die beiden Ausdrücke werden in der vorliegenden Arbeit synonym verwendet.

[1] *H. Hoekstra* und *J. J. Katz*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2488 (1949).

tion nicht stören, war es nicht notwendig, von ganz reinen Chloriden auszugehen; besonderer Wert mußte nur auf Abwesenheit von Wasser gelegt werden. Infolgedessen konnten wir zur Herstellung der wasserfreien Chloride die Erhitzung mit Ammonchlorid im Vakuum[2] unter verbesserten Vorsichtsmaßregeln verwenden (s. exper. Teil). Obgleich nach Literaturangaben[3] auf diese Weise nur die Chloride der Elemente Lanthan bis Praseodym herstellbar sein sollten, gelang es doch, auch einigermaßen reines Samarium- und Yttriumchlorid zu erhalten.

Über die Löslichkeit der wasserfreien Chloride der Erden in nichtwäßrigen Lösungsmitteln ist sehr wenig bekannt, so daß wir orientierende Versuche zur Ermittlung des Löslichkeitsverhaltens durchführten. Hierbei erwiesen sich die Chloride in absolutem Diäthyläther als praktisch unlöslich. Auf der Suche nach einem geeigneten Lösungsmittel fanden wir eine nicht unbeträchtliche Löslichkeit in Tetrahydrofuran, welche von Lanthan zu Samarium hin zunimmt. Bei Zimmertemperatur lösen sich etwa 0,1 g Lanthanchlorid bzw. 0,8 g Samariumchlorid in 100 ml Lösungsmittel; die Werte schwanken jedoch etwas mit der Reinheit des Tetrahydrofurans. Wegen dieser guten Löslichkeit begannen wir die Versuche mit Samarium, das in großer Reinheit zur Verfügung stand, und wählten als zweite Komponente das reaktionsfähige, jedoch nicht schwer zu handhabende Lithiumborhydrid. Zunächst wurden unter Feuchtigkeitsausschluß filtrierte Lösungen der beiden Ausgangsstoffe in verschiedenen Verhältnissen (1:2 bis 1:3) unter Rühren in einer Schutzgasatmosphäre zusammengebracht (bei allen Versuchen war Luftfeuchtigkeit und vorsichtshalber auch Luftsauerstoff sorgfältig ausgeschlossen). Es trat Reaktion ein, erkennbar an der Vertiefung der blaßgelben Farbe, jedoch fiel kein Niederschlag aus, da Lithiumchlorid und das gebildete Produkt in Tetrahydrofuran offenbar gut löslich sind. Es gelang jedoch, Niederschlagsbildung zu erreichen, als der größte Teil des Lösungsmittels bei Normaldruck abdestilliert und unter Rühren Benzol zugetropft wurde. Der Niederschlag erwies sich bei richtiger Ausführung als praktisch erdenfrei. Wegen dieser guten Löslichkeit des gebildeten Produktes in Tetrahydrofuran führten wir später die Reaktion so durch, daß wir die festen Ausgangsstoffe in der Apparatur mit Tetrahydrofuran übergossen, wobei Auflösung eintrat, obgleich die verwendete Menge Lösungsmittel für die Auflösung des Samariumchlorids allein nicht hingereicht hätte. Die Gewinnung des Produkts aus der benzolischen Lösung gelang durch Einengen und Fällen mit Diäthyläther, wobei ein schön kristalliner, gelber Niederschlag ausfiel, der unter Stickstoffdruck abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden konnte.

[2] *J. B. Reed, B. S. Hopkins* und *L. F. Audrieth*, Inorg. Synth., I, S. 28 New York, 1939.

[3] *J. H. Freeman* und *M. L. Smith*, J. Inorg. Nucl. Chem. **7**, 224 (1958).

Nach Ausarbeitung geeigneter Analysenvorschriften wurden alle Produkte genau untersucht. Der Verlauf der Umsetzung läßt sich danach durch die Gleichung wiedergeben:

$$SmCl_3 + 2\ LiBH_4 = SmCl(BH_4)_2 + 2\ LiCl.$$

Damit stimmt sowohl die Menge als auch die Zusammensetzung der Niederschläge überein. Die Reaktion verläuft aber nur glatt bei einem Verhältnis der Ausgangskomponenten von 1:2; bei einem solchen von etwa 1:3 gelingt es nur sehr schwer, das Produkt zum Kristallisieren zu bringen. Offenbar wirkt der Überschuß des nicht umgesetzten Lithiumborhydrids hemmend, doch ist die Möglichkeit der Bildung eines öligen oder sehr schwer kristallisierbaren Triboranats noch nicht als widerlegt anzusehen. Das erhaltene kristalline Produkt, das im Sinne obiger Gleichung als Samarium(III)-chlorid-diboranat aufzufassen ist, ist bis mindestens 80° C in Stickstoff stabil, wird aber durch feuchte Luft rasch unter Gasentwicklung zersetzt.

Um nun festzustellen, ob die Reaktion von allen Elementen der Seltenen Erden gegeben wird, versuchten wir zunächst, wasserfreies Lanthanchlorid in der angegebenen Weise umzusetzen; es trat aber selbst beim Kochen am Rückfluß keine Auflösung und Umsetzung des Chlorids ein. Bevor jedoch daraus geschlossen werden kann, daß Lanthan der Reaktion überhaupt nicht zugänglich ist, müssen weitere Versuche abgewartet werden. Hingegen konnte mit Yttriumchlorid unter den gleichen Bedingungen wie bei Samarium eine Reaktion erreicht werden; das erhaltene Produkt hatte die Zusammensetzung $YCl(BH_4)_2$ und verhielt sich analog wie die Samariumverbindung. Allerdings war hier mehr Lithiumchlorid mitgefallen. Da das ausgewählte Yttriumpräparat absichtlich von Dysprosium nicht ganz gereinigt worden war, hatten wir die Möglichkeit, die gefärbte Dysprosiumverbindung als Indikator zu verwenden, um zu unterscheiden, ob ein ausfallender Niederschlag noch überwiegend aus Lithiumchlorid bestand. Andererseits konnte aus dem Konstantbleiben des mittleren Molekulargewichts bei der Reaktion geschlossen werden, daß auch Dysprosium Boranate bildet und daß keine Fraktionierung eintritt.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß die wasserfreien Chloride gewisser Seltener Erden mit Lithiumboranat zu Chlorid-di-boranaten reagieren, die isoliert werden können. Wenn auch vorerst ein geringer Lithiumchloridgehalt nicht zu entfernen war, so sollen weitere Versuche die Verbesserung der Darstellung, die Herstellung weiterer Verbindungen und ihre genauere Untersuchung zum Ziel haben.

Analoge Chlorid-Boranate sind auch als Zwischenprodukte bei der Darstellung von Aluminiumboranat aus Aluminiumtrichlorid und Lithium-

boranat wahrscheinlich gemacht worden[4]. Eine Verbindung, bei der der Ersatz des Chlors durch BH_4 wie bei den beschriebenen Erdverbindungen nicht vollständig verlaufen ist, haben *E. Wiberg* und *H. Nöth* im $TlCl(BH_4)_2$ dargestellt, das allerdings schon oberhalb —95° C zersetzlich ist[5] und die einzige bisher bekannte Boranatverbindung des Tl(III) darstellt.

Wir möchten noch bemerken, daß es uns gelungen ist, durch Umsatz von Samariumchlorid mit Lithiumaluminiumhydrid einen gelben, kristallinen Niederschlag zu erhalten, welcher stark verunreinigt, aber sicher chlorhaltig war und dessen Reindarstellung und Aufklärung nochmals untersucht werden soll.

Experimenteller Teil

Herstellung der Chloride: Das verwendete Lanthan- und Samariumoxyd war von sehr hoher Reinheit, das Yttriumoxyd wies absichtlich einen beträchtlichen Gehalt an Fremderden auf (vor allem Dysprosium. Das mittlere Atomgewicht betrug rund 97). Die Apparatur entsprach im wesentlichen den Angaben von *Reed*, *Hopkins* und *Audrieth*[2] für dieses schon lange bekannte Verfahren. 13,5 g Oxyde wurden mit etwas Wasser übergossen, in 25 ml konz. Salzsäure gelöst, 25 g Ammoniumchlorid p. A. eingerührt und auf freier Flamme unter stetem Rühren vorsichtig zur Trockene gedampft. Sodann kam die ganze Masse in den 500 ml-Rundkolben der Apparatur, nach Erreichung des Vakuums von 0,5 mm wurde langsam auf 340° C angeheizt und so lange bei dieser Temperatur belassen, bis kein Ammoniumchlorid mehr wegsublimierte (Gesamtdauer etwa 8 Stdn.). Die so erhaltenen wasserfreien Chloride gaben mit *Neßlers* Reagens keine Reaktion mehr und zeigten beim Lösen in Wasser nur geringe Opaleszenz. Die Beimengung von Oxychlorid, die dadurch angezeigt wird, störte bei unseren Präparationen nicht, da die Oxychloride bei der Reaktion in Tetrahydrofuran (THF) zurückblieben.

Die verwendeten *Lösungsmittel* Diäthyläther und Benzol waren in üblicher Weise gereinigt und standen über Natriumdraht. Das THF mußte nach Vorreinigung mit NaOH meist je sechsmal mit Natrium am Rückfluß gekocht und anschließend destilliert werden, ehe es genügend rein war. Lithiumboranat, ein käufliches Präparat, hatte nach H_2-Bestimmungen (siehe unten) einen Gehalt von etwa 90%. Die Handhabung des $LiBH_4$ erfolgte ebenso wie die der wasserfreien Chloride und der erhaltenen Reaktionsprodukte in einem mit Gummihandschuhen versehenen Trockenkasten, dessen Inneres mit trockenem N_2 gespült werden konnte und in dem der Feuchtigkeitsgehalt durch P_2O_5 sehr niedrig gehalten wurde.

Die zu den Umsetzungen benützte *Apparatur* bestand aus einem 500 ml-Rundkolben mit drei Hälsen, von denen der mittlere mit einem Stopfen verschlossen war; im zweiten befand sich ein Tropftrichter von 150 ml Inhalt, während der dritte mit einem Filterrohr mit Fritte und einem Vorlagegefäß in Verbindung stand. Sämtliche Verbindungen bestanden aus Schliffen. Während der Reaktion konnte mit Hilfe eines Magnetrührers gut gerührt werden; der mittlere Hals gestattete das Abdestillieren von Lösungsmittel

[4] *H. I. Schlesinger, H. C. Brown* und *E. K. Hyde*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 209 (1953).

[5] *E. Wiberg* und *H. Nöth*, Z. Naturforsch. **12 b**, 63 (1957).

über eine Schliffbrücke und einen absteigenden Kühler, wobei die Erhitzung mit einer elektrischen Heizhaube erfolgte. Die ganze Apparatur war über eine Eisenstange an einem Stativ so befestigt, daß sie um eine horizontale Achse gekippt werden konnte und so eine Filtration über die Fritte in das Vorlagegefäß ermöglichte. Die Anordnung konnte in beliebiger Richtung mit Bombenstickstoff gespült werden, der über aktivem Kupfer auf Kieselgur bei 160° von Sauerstoff und durch einen Trockenturm mit Silikagel von Feuchtigkeit befreit war. Sämtliche Operationen wurden unter Durchleiten von Stickstoff ausgeführt; besonders wenn die Apparatur geöffnet werden mußte, z. B. um den Tropftrichter zu füllen, erfolgte dies unter Gegenleiten von Stickstoff, um das Eindringen feuchter Außenluft zu verhindern.

Umsetzung mit Samariumchlorid

Nach verschiedenen Versuchen hatte sich folgende Arbeitsweise bewährt: 3,0 g $SmCl_3$ (11,7 mM) und 0,6 g $LiBH_4$ (27,5 mM, Verhältnis 1:2,3) wurden einzeln in der Trockenkammer in ein Wägeglas eingewogen und in der gut getrockneten und gespülten Apparatur mit trockenem THF übergossen. Nach längerem Rühren trat Auflösung ein, der geringe zurückbleibende Rest wurde über Kieselgur, die sich auf der Fritte befand und die vorher mit Säure gewaschen und ausgeglüht war, unter N_2-Druck abfiltriert. Diese Arbeitsweise war nötig, weil der Niederschlag sehr feindispers war und durch die relativ grobe Fritte allein nicht zurückgehalten werden konnte. Die blanke gelbe THF-Lösung brachten wir in die gereinigte und gut getrocknete Apparatur zurück und destillierten vorsichtig den größten Teil des Lösungsmittels ab, bis nur mehr ein geringer Rest einer öligen, gelben Flüssigkeit zurückblieb. Die Entfernung des Lösungsmittels wurde durch einen in Destillationsrichtung geleiteten Stickstoffstrom erleichtert. Bei Zutropfen von 50 ml Benzol unter Rühren fiel die Hauptmenge Lithiumchlorid aus. Nach Abdestillieren bis auf etwa 20 ml, um das restliche THF zu entfernen, wurden nochmals 75 ml Benzol zugefügt und über Nacht stehen gelassen. Nach Abfiltrieren des Niederschlags und Waschen mit Benzol (R_1) wurde die Lösung erneut in die gereinigte und gut getrocknete Apparatur zurückgebracht, die Hauptmenge des Lösungsmittels abdestilliert und unter Rühren 75 ml trockener Äther zugetropft, wobei ein gelbes, kristallines Produkt ausfiel (R_2), das mit Äther gewaschen und an der durch einen vorgeschalteten Trockenturm geschützten Ölpumpe trockengesaugt werden konnte.

Zur Analyse (bezüglich der Durchführung siehe unten) wurden die Filterrückstände R_1, R_2 vorsichtig in Wasser und verd. H_2SO_4 gelöst. Das entweichende Gas leiteten wir zur Verhinderung des Entweichens von Diboran durch eine mit sehr verdünntem H_2O_2 beschickte Waschflasche, deren Inhalt mit der Hauptlösung vereinigt wurde. Das Ganze wurde auf 250 ml aufgefüllt und zur Analyse aliquote Teile entnommen. Wir bestimmten darin B, Sm, Li und Cl. Andererseits setzten wir aus zwei Proben der Festsubstanz R_2 den Wasserstoff in Freiheit und analysierten die Restlösung auf B und Sm. Die Analysen der Lösung ergaben folgende Werte in mM:

	B	Sm	Cl	Li
R_1	0,41	0,25	14,9	14,6
R_2	12,0	6,50	10,2	3,62
	11,9	6,55	10,2	3,83

Das ergibt für den ersten Rückstand praktisch reines LiCl, für das Produkt R_2 nach Abzug des LiCl eine Verbindung von der Formel: $Sm_{1,0}Cl_{1,0}B_{1,95}$.

Nach Aufteilung auf die verschiedenen Verbindungen ergab sich folgendes Bild:

	LiCl	$SmCl(BH_4)_2$
R_1	14,6 mM	0,3 mM
R_2	3,70 mM	6,50 mM
	= 0,16 g	= 1,4 g

während die Wasserstoffbestimmungen folgende Formel lieferten:

1. $Sm_{1,0}B_{2,0}H_{8,1}$
2. $Sm_{1,0}B_{1,93}H_{8,2}$

Bei R_2 fehlten 7,7% Bor, was trotz der angewendeten Vorsichtsmaßregeln bei B-reichen Gemischen oft der Fall war.

Wie ersichtlich, tritt eine, wenn auch nicht vollständige Abtrennung des LiCl von dem erhaltenen Produkt ein (das letztere enthält noch 11 Gew.% LiCl). Dennoch erscheint die Formel gut gesichert, da eine andere Zuordnung nicht möglich ist. Die Gesamtbilanz (mit den Wasserstoffbestimmungen und dem in der ätherischen Lösung verbliebenen Rest) ergibt eine Bestätigung des Umsatzes:

$$\underset{}{SmCl_3} + 2\,LiBH_4 = \underset{10,0\text{ mM}}{SmCl(BH_4)_2} + \underset{19,0\text{ mM}}{2\,LiCl} = 1:1{,}90$$

Zum Versuch mit Yttrium setzten wir 2,3 g YCl_3 (11,4 mM) mit 0,6 g $LiBH_4$ (27,5 mM, Molverhältnis 1:2,4) in 50 ml THF um. Die Durchführung des Versuches erfolgte wie oben beschrieben, es fiel jedoch viel Produkt zusammen mit dem LiCl aus, so daß es nötig war, 2 ml THF zuzufügen. Das mit Äther gefällte Produkt zeigte sowohl bei der Analyse in Lösung als auch bei der Wasserstoffbestimmung die analoge Zusammensetzung wie die Samariumverbindung, jedoch waren hier noch 21 Gew.% LiCl vorhanden. Die Zusammensetzung war nach Abzug des LiCl $Y_{1,0}Cl_{0,95}B_{1,97}$, die Wasserstoffbestimmungen ergaben

$Y_{1,0}B_{1,98}H_{7,7}$ und
$Y_{1,0}B_{2,08}H_{8,0}$.

Die Gesamtbilanz bestätigte durch das Verhältnis Y:LiCl = 1:2,18 die Reaktionsgleichung.

*Durchführung der Analysen***

1. Aus der Lösung wurde in einem aliquoten Teil die Borsäure durch Destillation als Methylester abgetrennt und durch Titration mit Barytlauge gegen Phenolphthalein unter Zusatz von Mannit nach *G. Schulek* und *E. Vastagh*[6] bestimmt. Die dort beschriebene Destillationsapparatur bewährte sich auch bei uns. Aus der zurückbleibenden Lösung wurde die Hauptmenge H_2SO_4 durch Abrauchen entfernt, die Erden durch Fällung mit NH_3 abgetrennt, der Niederschlag in HNO_3 gelöst, die Lösung auf pH 3—4 gebracht und durch Einfließenlassen in Ammonoxalat-Oxalsäure 1:1 die Oxalate gefällt. In diesen bestimmten wir die Erden durch Verglühen zum Oxyd.

** Wir danken Frau cand. phil. *E. Muckenhuber* für Ausarbeitung und Durchführung der Analysen.

[6] *E. Schulek* und *G. Vastagh*, Z. analyt. Chem. **84**, 167 (1931); **87**, 165 (1932).

Aus dem Filtrat von der Hydroxydfällung wurde das Li in üblicher Weise als Sulfat bestimmt. Dieses Verfahren war mit einer Eichlösung bekannten Gehaltes überprüft worden und ergab zufriedenstellende Resultate; auch bei kleinen Auswaagen überstiegen die Fehler nicht 2 Rel. %.

2. Zur Wasserstoffbestimmung wurden kleine Anteile der trockenen Substanz in der Trockenkammer in ein Gasentwicklungsgefäß mit eingeschmolzenem Becherchen gebracht, in letzteres 5 ml eines Gemisches aus THF und 15% Wasser gefüllt, das Gefäß mittels eines gut gefetteten Schliffs mit einer Hg-gefüllten Gasbürette verbunden und durch Neigen des Gefäßes die Zersetzung durchgeführt. Der entwickelte Wasserstoff konnte mit Hilfe des seitlich angebrachten Korrektionsrohres genau gemessen werden. Aus der zurückbleibenden Lösung bestimmten wir wie unter 1. B und Sm bzw. Y.

Die Bedeutung des entropischen Aktivitätskoeffizienten bei Mischphasen*

Von

A. Musil

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Graz

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Februar 1959)

Es wird der Vorschlag gemacht, neben dem bisher bekannten (Gesamt-) Aktivitätskoeffizienten zwei weitere Aktivitätskoeffizienten einzuführen, die der partiellen molaren Mischenthalpie bzw. der partiellen molaren Zusatzentropie zugeordnet sind. Diese neuen Aktivitätskoeffizienten ergeben miteinander multipliziert den herkömmlichen Gesamtaktivitätskoeffizienten. Diese Einführung soll die Konsequenz in der Definition wahren und die begriffliche Klarheit bei der Interpretation der den Gesamtaktivitätskoeffizienten bedingenden Einflüsse erhöhen.

An einigen Beispielen von Zweistoffmischungen werden die neuen Aktivitätskoeffizienten veranschaulicht.

Einleitung

Das thermodynamische Verhalten von Mischungen wird durch die Freie Mischenthalpie ΔG, die Mischenthalpie ΔH und die Mischentropie ΔS samt deren Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration beschrieben. Für die Zwecke einer übersichtlichen Klassifizierung ist es naheliegend, die ideale Mischung zum Ausgangspunkt der Betrachtungen zu machen und die genannten thermodynamischen Funktionen auf diesen Idealfall zu beziehen. Dies hat zur Einführung der Überschußgrößen (excess functions, Restgrößen bei *Schottky*) geführt.

Da die thermodynamischen Funktionen auch durch die Aktivitäten ausgedrückt werden können, ist es üblich geworden, die Überschußgrößen durch die den Aktivitäten entsprechenden Faktoren darzustellen,

* Herrn Prof. Dr. *Werner Kuhn* zum 60. Geburtstag gewidmet.

die Aktivitätskoeffizienten genannt werden. Die Tatsache, daß bei vielen Mischungen die energetischen Effekte bei weitem die entropischen überwiegen, hat dazu geführt, daß der Begriff Aktivitätskoeffizient als Ausdruck der Freien Überschußenthalpie mit dem energetischen Aktivitätskoeffizienten verwechselt wurde. Solche Begriffsverwirrungen werden vermieden, wenn man sich konsequent an die im folgenden gegebenen Definitionen hält.

Es soll daher in dieser Arbeit der Vorschlag gemacht werden, die Überschußgrößen konsequent alle logarithmisch auf die den Molenbrüchen bzw. Aktivitäten nachgebildeten Aktivitätskoeffizienten zu transformieren, mit der wesentlichen Erweiterung, daß der partiellen Mischenthalpie Δh_i der energetische Aktivitätskoeffizient f_{hi} und der partiellen Mischentropie Δs_i der entropische Aktivitätskoeffizient f_{si} zugeordnet werden soll.

Da die Mischaffinität bei Hochmolekularen überwiegend durch die Mischentropie zu deuten ist, erhält für diese Mischungen der „entropische Aktivitätskoeffizient" seine besondere Aktualität.

Es soll daher nach expliziter Definition der Aktivitätskoeffizienten die Klassifikation der Mischungen an Hand dieser Größen durchgeführt und der gewohnteren Form mit Hilfe der Überschußfunktionen selbst zur Seite gestellt werden.

Es soll das Ziel einer weiteren Arbeit sein, den vom Verfasser zur quantitativen Beschreibung der Mischungen unter Einbeziehung assoziierender und dissoziierender Stoffe eingeführten erweiterten *Margules*schen Ansatz in dieses System der verallgemeinerten Aktivitätskoeffizienten einzubauen. Dieser Ansatz wurde vom Verfasser bereits in früheren Arbeiten[1] vorgeschlagen. Im Gegensatz zur Ansicht von *L. Ebert* und Mitarbeitern[2] wurde in einer Arbeit von *R. Haase*, *W. Jost* und *L. Sieg*[3] der Nachweis geführt, daß dieser sogar eine notwendige Folge eines von *R. Haase* in einer früheren Publikation[4] bewiesenen Satzes ist.

Die Aktualität des erweiterten *Margules*schen Ansatzes ist, wie erwähnt,

---

[1] *A. Musil*, Österr. Chemiker-Ztg. **42**, 371, 395 (1939); **44**, 125 (1941); **45**, 217 (1942); *A. Musil*, Acta Phys. Austriaca **3**, 111 (1949); *A. Musil* und *L. Breitenhuber*, Z. Elektrochem. Ber. Bunsen-Ges. phys. Chemie **56**, 995 (1952); **56**, 1000 (1952); **57**, 423 (1953); **57** 427 (1953); **62**, 1101 (1958); Z. Wärmetechnik **5**, 103 (1954); Mh. Chem. **88**, 749 (1957).

[2] *L. Ebert*, *H. Tschamler* und *H. Wächter*, Mh. Chem. **80**, 731 (1949); *L. Ebert*, *H. Tschamler*, *O. Fischer* und *F. Kohler*, loc. cit. **81**, 551 (1950); *L. Ebert*, *H. Tschamler* und *H. Wächter*, loc. cit. **81**, 562 (1950); *L. Ebert*, *H. Tschamler* und *F. Kohler*, loc. cit. **82**, 63 (1951); *L. Ebert* und *F. Kohler*, loc. cit. **84**, 181 (1953).

[3] *R. Haase*, *W. Jost* und *L. Sieg*, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem. **57**, 956 (1953).

[4] *R. Haase*, Z. Naturforschung **8a**, 380 (1953).

bei assoziierenden Systemen gegeben. Insbesondere trifft dies auf das im speziellen Teil behandelte System Methanol-Benzol zu. Dieser Befund wird dahingehend zu verallgemeinern sein, daß bei allen Systemen, die nur durch eine größere Zahl von Konstanten im *Margules*schen Ansatz zu beschreiben sind, dieser streng genommen schon nicht mehr zuständig ist und durch den erweiterten *Margules*schen Ansatz zu ersetzen ist[5].

Die Definition des energetischen und entropischen Aktivitätskoeffizienten

Wir führen die Diskussion an Hand der partiellen molaren Größen durch, da nur für diese die Aktivitätskoeffizienten definiert sind. Dabei wird von folgenden allgemeinen Zusammenhängen ausgegangen, die für die i-te Komponente eines Mehrstoffsystems angeschrieben werden

$$\Delta g_i = g_i - g_{io} \text{ analog für } \Delta h_i,\ \Delta s_i \tag{1 a}$$

(g_{io} = partielle molare Freie Enthalpie im Reinzustand)

$$g_i = \frac{\partial G}{\partial n_i} = \text{partielle molare Freie Enthalpie in der Mischung; entsprechend für die anderen Größen.} \tag{1 b}$$

Damit folgen die Definitionsgleichungen für die auf den Reinzustand bezogenen partiellen molaren Größen.

$$\Delta g_i = \frac{\partial \Delta G}{\partial n_i},\quad \Delta h_i = \frac{\partial \Delta H}{\partial n_i},\quad \Delta s_i = \frac{\partial \Delta S}{\partial n_i} \tag{1 c}$$

(n_i = Molzahl der i-ten Komponente)

$$\Delta g_i = \Delta h_i - T \cdot \Delta s_i. \tag{1 d}$$

I. In idealen Mischungen ist das *Raoult*sche und *Henry*sche Gesetz $p_i = p_{io} \cdot x_i$ im gesamten Konzentrationsbereich erfüllt. Mit den Aktivitäten kann man schreiben

$$a_i = x_i \tag{2}$$

Für die Freie Enthalpie gilt dann die die Aktivität definierende allgemeine Gleichung

$$\Delta g_i = RT \cdot \ln a_i \tag{3}$$

[5] Meine Ansichten in dieser Frage sind von mir in einigen Arbeiten in deutschen Zeitschriften (Z. Elektrochem. Ber. Bunsen-Ges. physik. Chemie **57**, 423, 427 (1953); Allg. Wärmetechn. **5**, 103 (1954) veröffentlicht worden und haben eine zustimmende Kritik gefunden (*R. Haase*, *W. Jost* und *L. Sieg*[3]). Eine erneute Diskussion in den Monatsheften erschien mir durch die Tatsache begründet zu sein, daß in Österreich die zitierten Arbeiten offensichtlich nicht zur Kenntnis genommen wurden. Ein Vergleich vorliegender Arbeit mit meinen früheren läßt erkennen, daß sich meine Ansicht in dieser Angelegenheit angesichts der objektiven Sachlage nie geändert hat.

Da in einer idealen Mischung auch keine energetische Wechselwirkung vorliegt, ist $\Delta h_i = 0$. Mit (1 d) folgt daraus unter Berücksichtigung von (2)

$$\Delta s_i = -R \cdot \ln x_i \tag{4}$$

Diesen Ausdruck deutet man bekanntlich als Charakteristikum einer reinen Vertauschungsentropie ohne zusätzliche Gestaltseffekte. Die ideale Mischung ist demnach durch die Beziehungen

$$\Delta g_i = RT \cdot \ln x_i, \quad \Delta h_i = 0, \quad \Delta s_i = -R \cdot \ln x_i \tag{5}$$

gekennzeichnet. Führen wir den Gesamtaktivitätskoeffizienten f_i durch die Definitionsgleichung

$$a_i = f_i \cdot x_i \tag{6}$$

ein, so gilt wegen $a_i = x_i$ für die ideale Mischung

$$f_i = 1. \tag{7}$$

II. Ist die Mischungswärme Null, aber der Gestaltseffekt in seinem Einfluß auf die Entropie beachtlich, wie dies im extremsten Maße auf die hochmolekularen Stoffe zutrifft, dann spricht man von athermischen Mischungen.

Wir setzen in diesem Abschnitt zur Vereinfachung voraus, daß die athermische Mischung sowie die reguläre Mischung wirklich realisiert sind, was nur in guter Näherung zutreffen kann, aber die Diskussion erleichtert.

In der athermischen Mischung ist $\Delta h_i = 0$ und die Freie Überschußenthalpie wird allein durch die Überschußentropie bedingt im Sinne der Gleichungen

$$\Delta g_i^e = \Delta g_i - \Delta g_i^{id} = RT \cdot \ln a_i - RT \cdot \ln x_i = RT \cdot \ln f_i \tag{8}$$

(id = ideal, e = excess in Überschußfunktionen)

$$\Delta g_i^e = -T \cdot \Delta s_i^e. \tag{9}$$

Wir drücken nun die Überschußentropie durch einen „entropischen Aktivitätskoeffizienten" f_{si} aus:

$$\Delta s_i^e = -R \cdot \ln f_{si} \tag{10}$$

In der athermischen Mischung ist dann die Gleichung erfüllt

$$\Delta g_i^e = RT \cdot \ln f_i = RT \cdot \ln f_{si} \tag{11}$$

und die Aktivitäten sind gleich

$$a_i = x_i \cdot f_i = x_i \cdot f_{si} \tag{12}$$

III. Lassen wir im nächsten Schritt der Verallgemeinerung die Voraussetzung $\Delta h_i = 0$ fallen, so gehen wir zum allgemeinsten Fall einer nichtidealen Mischung über, nämlich zu den unregelmäßigen Mischungen.

Hier ist es konsequent, auch die Mischenthalpien durch einen „energetischen Aktivitätskoeffizienten" f_{hi} auszudrücken. Wir setzen hier

$$\Delta h_i = RT \cdot \ln f_{hi}. \tag{13}$$

Mit dieser Definition folgt aus (1 d) für den Gesamtaktivitätskoeffizienten

$$f_i = f_{hi} \cdot f_{si} \tag{14}$$

der hier in einen energetischen und entropischen Anteil aufgespalten erscheint.

IV. Wir haben noch den Grenzfall zu betrachten, daß zwar ein endlicher energetischer Effekt vorhanden ist, die Überschußentropie aber vernachlässigt werden kann. Dies ist der von *J. Hildebrand* genauer untersuchte Fall der regulären Mischung. Für ihn gilt

$$\Delta g_i^e = RT \cdot \ln f_i = \Delta h_i = RT \cdot \ln f_{hi}. \tag{15}$$

Der Gesamtaktivitätskoeffizient fällt hier mit dem energetischen Aktivitätskoeffizienten zusammen.

Dies hat dazu geführt, daß der begriffliche Unterschied zwischen beiden Größen übersehen wurde.

V. Aber auch die Verwechslung des Gesamtaktivitätskoeffizienten mit dem entropischen kommt vor.

Dieser Fehler wurde z. B. bei *G. Kortüm* und *H. Buchholz-Meisenheimer*[6] gemacht. Die bekannte Zerlegung in partielle molare Überschußgrößen wird dort durch die Gleichungen vorgenommen:

$$\Delta \mu_i^E \equiv \mu_i - \mu_{i\,id} = RT \ln f_i$$
$$\Delta S_i^E \equiv S_i - S_{i\,id} = R \ln f_i.$$

Die zweite dieser Gleichungen bedeutet die Gleichsetzung des entropischen Aktivitätskoeffizienten mit dem Gesamtaktivitätskoeffizienten. Diese Gleichungen betreffen also den Sonderfall einer athermischen Mischung. Die dritte Gleichung jedoch

$$\Delta H_i = -\frac{T^2 \partial (\Delta \mu_i^E / T)}{\partial T} - RT^2 \frac{\partial \ln f_i}{\partial T}$$

läßt die Möglichkeit einer endlichen Mischungswärme offen. Dies paßt nicht zu der Annahme einer athermischen Mischung auf Grund der zweiten Gleichung.

Solche Fehler könnten vermieden werden, wenn man sich konsequent an die begriffliche Trennung der Aktivitätskoeffizienten

[6] *G. Kortüm* und *H. Buchholz-Meisenheimer*, Die Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten. Springer-Verlag 1952, S. 19.

hielte und dies auch in der Bezeichnungsweise zum Ausdruck brächte. Die Voraussetzungen hierzu sind in dieser Arbeit und in[1] niedergelegt.

VI. Die hier eingeführten Aktivitätskoeffizienten sollen in Tab. 1 zur Klassifikation der Mischungen herangezogen werden.

Tabelle 1

Mischungstyp	$f_i = f_{hi} \cdot f_{si}$	f_{hi}	f_{si}
Ideal	1	1	1
Athermisch	$\neq 1$	1	$\neq 1$ mit $f_i = f_{si}$
Regelmäßig	$\neq 1$	$\neq 1$	1 mit $f_i = f_{hi}$
Unregelmäßig	$\neq 1$	$\neq 1$	$\neq 1$ mit $f_i = f_{hi} \cdot f_{si}$

Der Zusammenhang der drei Aktivitätskoeffizienten mit den integralen Mischungsgrößen ist durch folgende Gleichungen gegeben, wobei wir uns auf ein Zweistoffgemisch beschränken. Die Freie Mischenthalpie pro Mol ist durch die Beziehung

$$\Delta \overline{G} = RT \cdot (x_1 \ln x_1 f_1 + x_2 \ln x_2 f_2) \tag{16}$$

gegeben. Der Gleichung (16) tritt als neu die analoge Gleichung für die Mischenthalpie zur Seite

$$\Delta \overline{H} = RT\,(x_1 \ln f_{h1} + x_2 \ln f_{h2}). \tag{17}$$

Eine ähnliche Beziehung gilt für die molare Mischentropie $\Delta \overline{S}$

$$\Delta \overline{S} = -R\,(x_1 \ln x_1 f_{s1} + x_2 \ln x_2 f_{s2}). \tag{18}$$

VII. Während in niedermolekularen Mischungen sowohl Energie- wie auch Entropieeffekte im allgemeinen mit gleichen Größenordnungen zur Mischaffinität beitragen, wird diese Größe bei Hochmolekularen überwiegend durch die enorme Mischungsentropie bestimmt. Auf diesen Umstand hat der Verfasser schon im Jahre 1937 in Klärung des damals noch nicht entschiedenen Problems der Art der Mischaffinität in einer Arbeit mit *O. Kratky*[7] hingewiesen. Der enorme Beitrag der Mischungsentropie rechtfertigt den Ausdruck „Entropiekoloß" für solche Mischungen.

VIII. Gleichung (18) könnte zur Begriffsbildung einer „entropischen Aktivität" anregen: $a_{si} = x_i \cdot f_{si}$. Dies hätte aber den Nachteil, daß dem „energetischen Aktivitätskoeffizienten" keine „energetische Aktivität" zur Seite gestellt werden kann.

[7] *O. Kratky* und *A. Musil*, Z. Elektrochem. **43**, 326 (1937) und Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 144 (1937).

IX. Als ein weiteres Beispiel für die Formulierung thermodynamischer Gleichungen mit Hilfe der neuen Aktivitätskoeffizienten sei die *van 't Hoff*sche Gleichung für die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Gesamtaktivitätskoeffizienten genannt, die sich in der Form

$$\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} = -\frac{\ln f_{hi}}{T} \tag{19}$$

darstellt.

X. Im folgenden wird an einigen Beispielen die Verwendung der neuen Aktivitätskoeffizienten erläutert. Dazu einige Vorbemerkungen. Zur Interpolation der Konzentrationsabhängigkeit der thermodynamischen Funktionen wird der in der modernen Literatur nach *Redlich-Kister* benannte Ansatz benützt. Ihm ist mathematisch der historisch ältere Ansatz von *Margules* äquivalent. Sie benützen beide Potenzreihenansätze für die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten. In der Formulierung von *Redlich-Kister* schreibt man für die Freie Überschußenthalpie

$$\Delta \bar{G}^e = RT \frac{1-m^2}{4}(A + B \cdot m + C \cdot m^2 + \ldots)$$
$$\text{mit } m = 2x_1 - 1, \text{ d. h. } x_1 = \frac{1}{2}(1+m),\ x_2 = \frac{1}{2}(1-m). \tag{20}$$

Um die Diskussion der daraus folgenden Beziehungen zu erleichtern, hat der Verfasser 1949[8] den Vorschlag gemacht, die Koeffizienten A, B im zweiparametrigen Ansatz durch die Grenzaktivitätskoeffizienten auszudrücken. Es gelten dann die Beziehungen

$$A = \frac{1}{2}(\ln f_1^0 + \ln f_2^0),\ B = \frac{1}{2}(\ln f_2^0 - \ln f_1^0)$$
$$\Delta G^e = RT \frac{1-m^2}{4}\left[\left(\frac{1}{2}+\frac{m}{2}\right)\ln f_2^0 + \left(\frac{1}{2}-\frac{m}{2}\right)\ln f_1^0\right] \tag{21}$$

oder nach Wiedereinführung von x_1, x_2

$$\Delta \bar{G}^e = RT\, x_1 x_2 [x_1 \ln f_2^0 + x_2 \ln f_1^0] \tag{21a}$$

Zwischen den Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten und jenen der Grenzaktivitätskoeffizienten bestehen dann lineare Beziehungen

$$\ln f_1 = a_1 \ln f_1^0 + b_2 \ln f_2^0$$
$$\ln f_2 = a_2 \ln f_2^0 + b_1 \ln f_1^0 \tag{22}$$

worin die Koeffizienten Funktionen der Konzentration sind:

$$a_i = (1-x_i)^2(1-2x_i),\ b_i = 2x_i^2(1-x_i);\ i = 1, 2 \tag{23}$$

[8] *A. Musil*, Acta Physica Austr. **3**, 111 (1949).

Der Verfasser hat in vier grundlegenden Arbeiten[1] schon in den Jahren 1939 bis 1942 die Beziehungen (16) bis (18) zur Grundlage einer phänomenologischen Beschreibung der Mischungen gemacht, die sich allein auf die Benützung der Aktivitäten ohne Zusatzannahmen, wie die Einführung chemischer Gleichgewichte, beschränkt. *L. Ebert* und Mitarbeiter[2] haben auf Grund von Messungen der Mischungswärme die negative Feststellung gemacht, daß der *Margules*sche Ansatz „auch für nur wenig von der Idealität abweichende Systeme endgültig als unbrauchbar bezeichnet werden muß". Diese Bemerkung ist ungenau, denn es muß unterschieden werden, auf welche thermodynamische Funktion der *Margules*sche Ansatz angewandt werden soll. Für die Destillier- und Rektifiziertechnik handelt es sich in erster Linie darum, isotherme Dampfdruckkurven, d. h. die Freie Enthalpie $G\,(x)$ durch einfache analytische Ausdrücke darzustellen. Nach den Arbeiten von *L. Ebert* und Mitarbeitern kann nicht deutlich genug betont werden, daß dies in der Tat möglich ist. *R. Haase* hat in der Veröffentlichung seines Hauptvortrages auf der 57. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft in Würzburg[9] diese erfreuliche Tatsache wie folgt formuliert:

„Es ist jedoch auffällig — und dies läßt sich bei Heranziehen eines viel größeren experimentellen Materials bestätigen —, daß auch bei noch so kompliziertem Verlauf der Funktionen $H^E\,(x)$ und $S^E\,(x)$ die Funktion $G^E\,(x) = H^E\,(x) - TS^E\,(x)$ niemals einen Vorzeichenwechsel und fast nie einen Wendepunkt, ja fast stets nahezu symmetrischen (parabolischen) Verlauf zeigt. Diese Symmetrieregel, die bisher wegen der großen Unterschiedlichkeit der in Betracht kommenden Systeme molekularstatistisch noch nicht erklärt werden konnte, hat einige wichtige praktische Konsequenzen:

1. Mißt man nur Verdampfungsgleichgewichte bei einer einzigen Temperatur, so erhält man infolge des relativ einfachen Charakters der Funktion $\bar{G}^E\,(x)$ ein übervereinfachtes Bild vom thermodynamischen Verhalten des betreffenden Systems (vgl. auch unsere Bemerkungen über «pseudoideale Mischungen» auf S. 1046).

2. Alle thermodynamischen Eigenschaften von binären niedrigmolekularen Nichtelektrolytlösungen, die nur von Größen wie G^E und $\partial \bar{G}^E/\partial x$ (nicht von Größen wie $\partial \bar{G}^E/\partial T$ und $\partial^2 G^E/\partial x^2$) abhängen, also etwa isotherme Dampfdruckdiagramme, können in guter oder leidlicher Näherung durch den *Porter*schen Ansatz für $T = \text{const.}$, d. h. durch die Beziehung (8. 1), wiedergegeben werden".

Soweit *R. Haase*.

[9] *R. Haase*, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62**, 1043 (1958); allerdings schon l. c. **55**, 29 (1951) publiziert.

Ebert und Mitarbeiter haben den Unterschied zwischen Punkt 1 und 2 in ihren Formulierungen nicht zum Ausdruck gebracht. Es ist schade, daß sie selbst jeden Versuch einer Verbesserung des *Margules-*

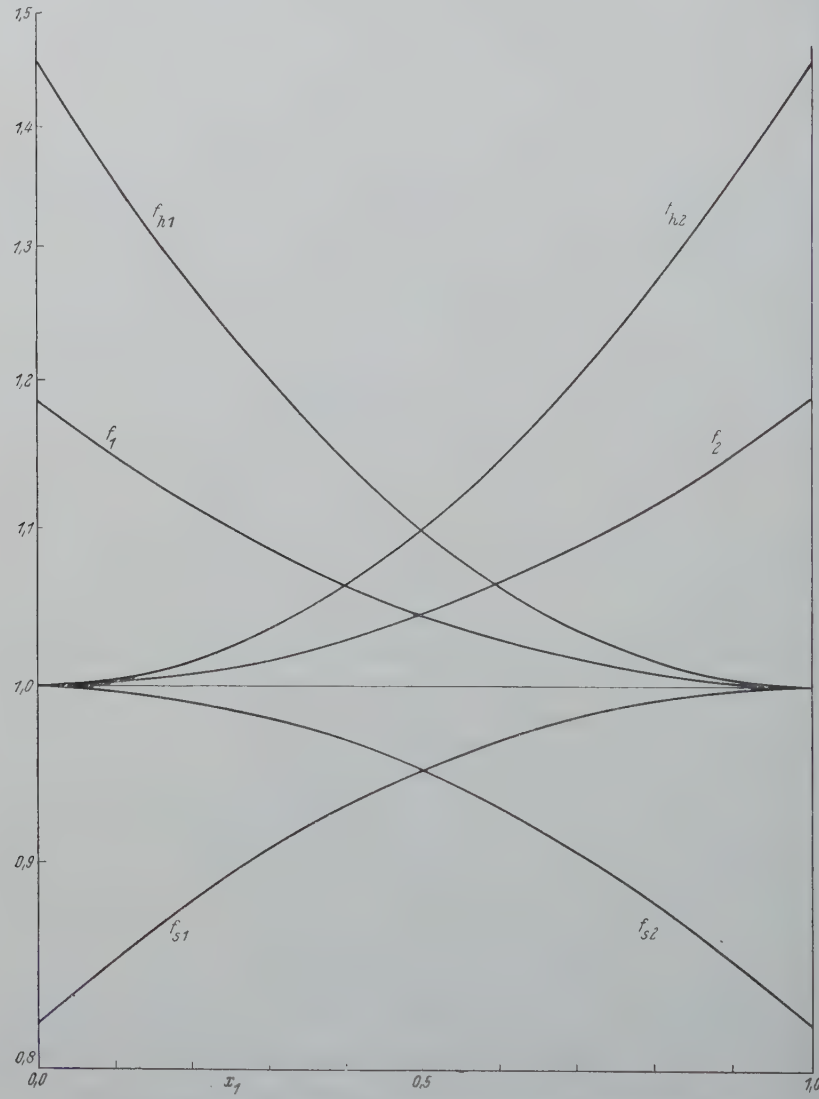


Abb. 1. Die Aktivitätskoeffizienten bei Tetrachlorkohlenstoff(1)-Chloroform(2) (25° C)

schen bzw. *Redlich-Kister*schen Ansatzes unterließen. Ein solcher wurde von dem Verfasser in dem erweiterten *Margules*schen Ansatz gegeben (vgl. die in der Einleitung zitierten Arbeiten). Zusammenfassend

kann man aber sagen, daß über allen Schwierigkeiten, die bei dem Konzentrationsverlauf von $H(x)$ und $S(x)$ auftreten können, die Einfachheit im Verlauf von $G(x)$ steht. Wenn nach *R. Haase* der *Porter*sche Ansatz, d. h. der einparametrige Ansatz, in vielen Fällen ausreicht, um so mehr dann der schon eine Unsymmetrie zulassende zweiparametrige

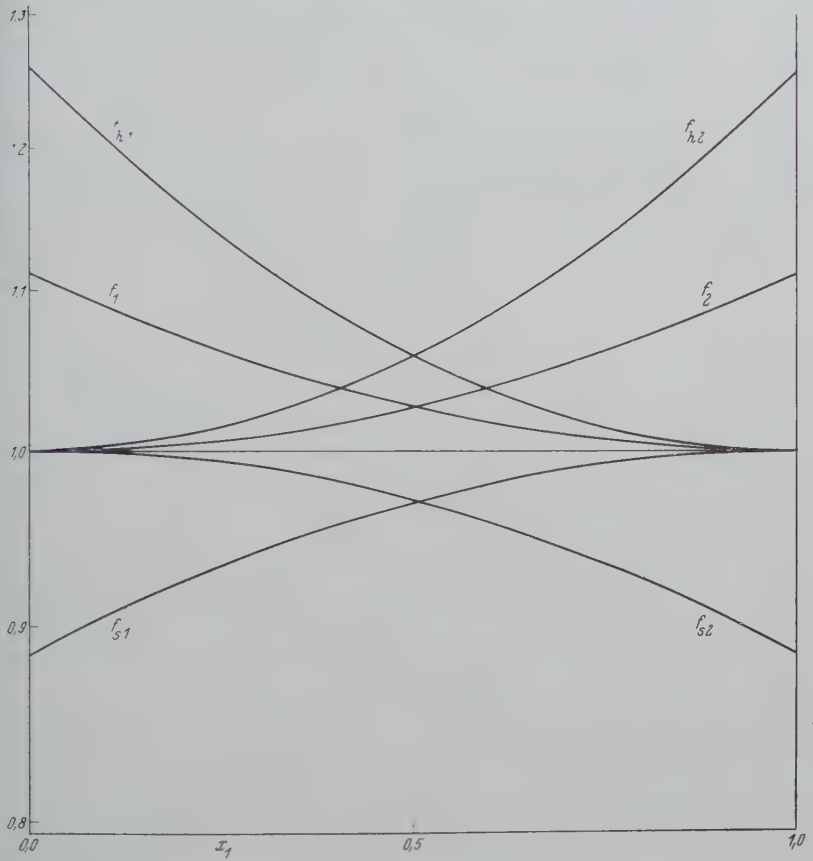


Abb. 2. Die Aktivitätskoeffizienten bei Tetrachlorkohlenstoff(1)-Cyclohexan(2) (30° C)

*Margules*sche Ansatz, der in der Formulierung Gln. (21) und (22) eine so einfache Deutung zuläßt.

XI. Beispiele: Zur Veranschaulichung sollen hier an einigen Zweistoffmischungen die neu eingeführten Aktivitätskoeffizienten in Kurven und analytischen Darstellungen wiedergegeben werden.

Die beiden ersten Mischungen sind Beispiele für Systeme mit nur geringen Abweichungen vom idealen Verhalten. Für sie ist sogar der einparametrige *Porter*sche Ansatz ausreichend. Die Mischung Tetrachlor-

kohlenstoff(1)-Chloroform(2) bei 25° C[10] ist durch folgende Beziehungen für die Aktivitätskoeffizienten darzustellen:

$$\lg f_1 = 0{,}0746\,(1-x)^2, \quad \lg f_{h1} = 0{,}163\,(1-x)^2, \quad \lg f_{s1} = -0{,}0884\,(1-x)^2$$
$$\lg f_2 = 0{,}0746 \cdot x^2, \quad \lg f_{h2} = 0{,}163 \cdot x^2, \quad \lg f_{s2} = -0{,}0884 \cdot x^2$$
$$x = x_1 = x_{CCl_4}.$$

Die Zahlenfaktoren sind die Logarithmen der Grenzaktivitätskoeffizienten. Die Beiträge f_h und f_s sind von derselben Größenordnung, das System ist als unregelmäßig zu bezeichnen (Abb. 1).

Die Mischung Tetrachlorkohlenstoff(1)-Cyclohexan(2) (30° C)[11] ist ebenfalls symmetrisch mit nur geringen Abweichungen vom idealen Verhalten (Abb. 2). Die Aktivitätskoeffizienten genügen den Gleichungen

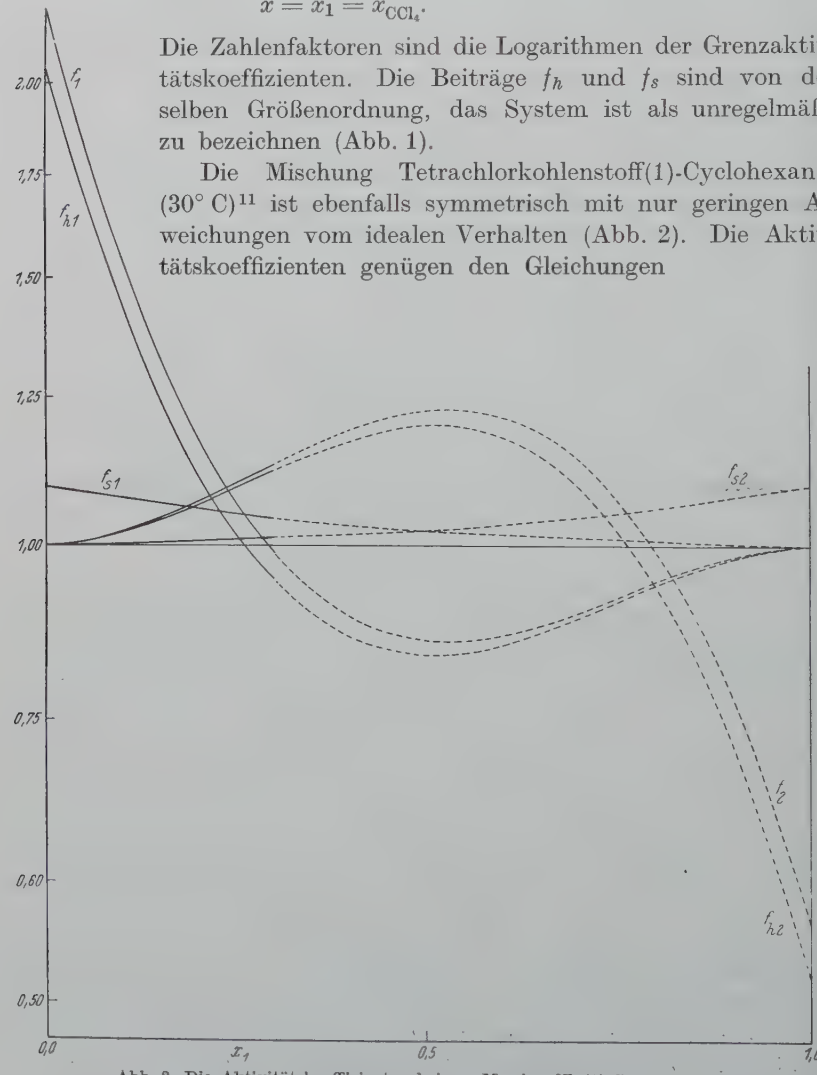


Abb. 3. Die Aktivitätskoeffizienten beim α-Messing [Zn(1)-Cu(2)] (850° K)

[10] *M. L. McGlashan, J. E. Prue* und *I. E. J. Sainsbury*, Trans. Faraday Soc. **50**, 1284 (1954).

[11] Vgl. *E. A. Guggenheim* und *J. E. Prue*, Physiochem. Calcul. Amsterdam 1955.

$\lg f_1 = 0{,}0467\,(1-x)^2$, $\lg f_{h1} = 0{,}100\,(1-x)^2$, $\lg f_{s1} = -0{,}0533\,(1-x)^2$
$\lg f_2 = 0{,}0467 \cdot x^2$, $\lg f_{h2} = 0{,}100 \cdot x^2$, $\lg f_{s2} = -0{,}0533 \cdot x^2$

Ein genau gemessenes, fast reguläres System ist das α-Messing [Zn(1)-Cu(2)][12]. Die Abweichungen von dem idealen Verhalten sind um fast drei Zehnerpotenzen größer als bei den beiden ersten organischen Mischungen. Sie werden überwiegend durch die energetischen Effekte bedingt. Die Kurven der Abb. 3 sind für 850° K aufgetragen[12]. Sie genügen den analytischen Darstellungen

$$\begin{aligned}
\lg f_1 &= (1-x)^2\,[0{,}527 - 3\,(4\,x-1)] \\
\lg f_2 &= x^2\,[0{,}527 - 3\,(4\,x-3)] \\
\lg f_{h\,1} &= (1-x)^2\,[0{,}143 - 3\,(4\,x-1)] \\
\lg f_{h\,2} &= x^2\,[0{,}143 - 3\,(4\,x-3)] \\
\lg f_{s\,1} &= (1-x)^2 \cdot 0{,}384 \\
\lg f_{s\,2} &= x^2 \cdot 0{,}384
\end{aligned}$$

Die Entropie ist sogar einparametrig darstellbar.

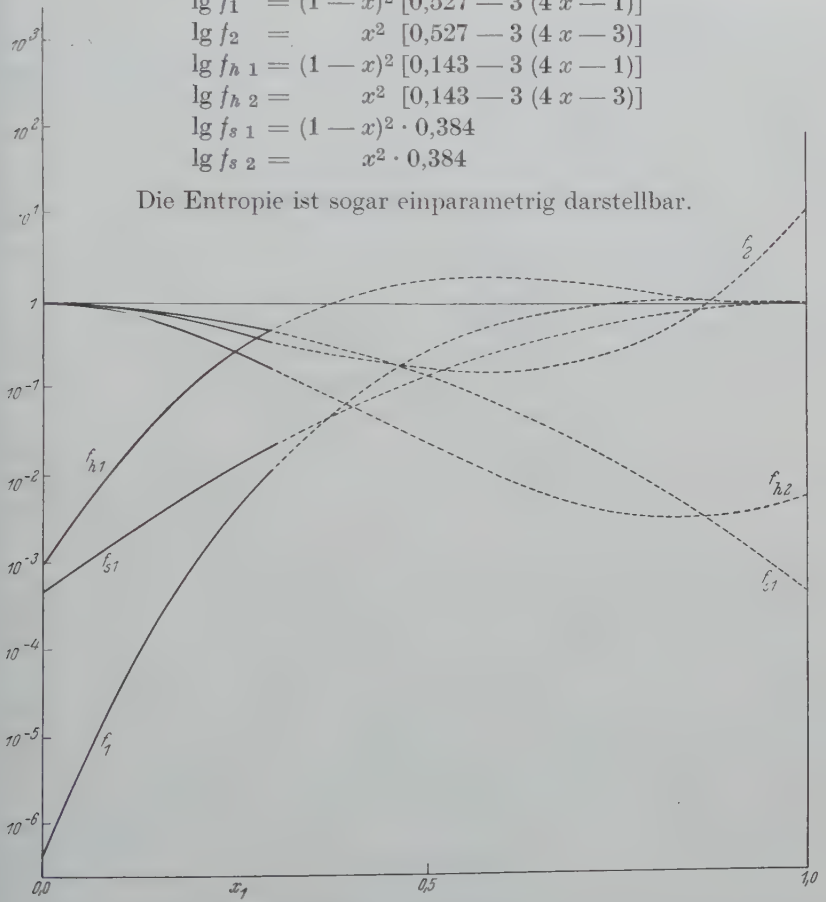


Abb. 4. Die Aktivitätskoeffizienten bei der α-Phase der Legierung Zn(1)-Ag(2) (850° K)

Die α-Phase in der Legierung Zn-Ag (von 0 bis 30 Mol% Zn) läßt sich bei 850° K nach *G. Scatchard* und *R. A. Westlund*[13] durch einen

[12] *A. Herbendar, C. A. Siebert* und *L. S. Duffendack*, J. Metals **188**, 323 (1954).
[13] *G. Scatchard* und *R. A. Westlund* jr., J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4189 (1953).

zweiparametrigen Ansatz darstellen. Die Entropie ist ebenfalls wie bei Zn-Cu einparametrig beschreibbar. Die Interpolation liefert (vgl. Abb. 4):

$$\begin{aligned}
\lg f_1 &= (1-x)^2\,[-4{,}29 + 2{,}055\,(4x-1)] \\
\lg f_2 &= x^2\,[-4{,}29 + 2{,}055\,(4x-3)] \\
\lg f_{h1} &= (1-x)^2\,[-0{,}97 + 2{,}055\,(4x-1)] \\
\lg f_{h2} &= x^2\,[-0{,}97 + 2{,}055\,(4x-3)] \\
\lg f_{s1} &= (1-x)^2\,(-3{,}32) \\
\lg f_{s2} &= x^2\,(-3{,}32)
\end{aligned}$$

Abschließend soll noch ein sehr kompliziertes System gebracht werden, das aber bezüglich der Verwendbarkeit des zweiparametrigen Ansatzes als Ausnahmefall anzusehen ist. Bei der Mischung Methanol(1)-Benzol(2) (25° C)[14] sind fünf Parameter im *Redlich-Kister*schen Ansatz notwendig. Es genügen folgende Gleichungen (Abb. 5):

$$\begin{aligned}
\lg f_1 &= (1-x)^2\,[0{,}890 - 0{,}1152\,(4x-1) + 0{,}140\,(2x-1)\,(6x-1) - \\
&\quad - 0{,}08975\,(2x-1)^2\,(8x-1) + 0{,}0674\,(2x-1)^3\,(10x-1)] \\
\lg f_2 &= x^2\,[0{,}890 - 0{,}1152\,(4x-3) + 0{,}140\,(2x-1)\,(6x-5) - \\
&\quad - 0{,}08975\,(2x-1)^2\,(8x-7) + 0{,}0674\,(2x-1)^3\,(10x-9)] \\
\lg f_{h1} &= (1-x)^2\,[0{,}464 - 0{,}1833\,(4x-1) - 0{,}403\,(2x-1)^2 \cdot \\
&\quad \cdot (8x-1) + 0{,}586\,(2x-1)^3\,(10x-1)] \\
\lg f_{h2} &= x^2\,[0{,}464 - 0{,}1833\,(4x-3) - 0{,}403\,(2x-1)^2 \cdot \\
&\quad \cdot (8x-7) + 0{,}586\,(2x-1)^3\,(10x-9)] \\
\lg f_{s1} &= (1-x)^2\,[0{,}426 + 0{,}0681\,(4x-1) + 0{,}140\,(2x-1) \cdot \\
&\quad \cdot (6x-1) + 0{,}3132\,(2x-1)^2\,(8x-1) - 0{,}5186\,(2x-1)^3 \cdot \\
&\quad \cdot (10x-1)] \\
\lg f_{s2} &= x^2\,[0{,}426 + 0{,}0681\,(4x-3) + 0{,}140\,(2x-1)\,(6x-5) + \\
&\quad + 0{,}3132\,(2x-1)^2\,(8x-7) - 0{,}5186\,(2x-1)^3 \cdot (10x-9)]
\end{aligned}$$

Die Grenzaktivitätskoeffizienten sind durch

$$\lg f^\circ_i = \lg f_i\,(x_i = 0),\ \lg f^\circ_{hi} = \lg f_{hi}\,(x_i = 0),\ \lg f^\circ_{si} = \lg f_{si}\,(x_i = 0) \qquad (16)$$

definiert. Sie betragen für diese Mischung

$$\begin{aligned}
&\lg f^\circ_1 = 1{,}306,\ \lg f^\circ_{h1} = 1{,}640,\ \lg f^\circ_{s1} = -0{,}334 \\
&\lg f^\circ_2 = 0{,}894,\ \lg f^\circ_{h2} = 0{,}464,\ \lg f^\circ_{s2} = 0{,}430
\end{aligned}$$

Diskussion

I. Ideale Mischungen

Die besondere Bedeutung der idealen Mischungen ist durch die Tatsache bedingt, daß die Mischungsaffinität nur von der idealen Mischungsentropie (Vertauschungsentropie) herrührt, welche für alle Sy-

[14] *G. Scatchard* und *L. B. Ticknor*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3724 (1952).

steme gleich groß ist. Individuelle Stoffeigenschaften kommen somit nicht zum Ausdruck. Aus diesem Grunde wurde die ideale Mischung zum Bezugspunkt aller anderen Mischungen gemacht. Dieser Grundgedanke der Aufbauthermodynamik wurde in den vorherigen Abschnitten formelmäßig behandelt. In diesem Abschnitt sollen noch einige allgemeinere Gedankengänge zur Sprache kommen.

II. Regelmäßige Mischungen

Das rein „energetische" Denken und die damit verknüpfte Konzeption der „idealen" Mischungsentropie führt zwangsläufig zur lebensfernen Konstruktion der „streng regulären" Mischungen, die wohl als Brücke von der Theorie der „idealen" Mischungen zur Theorie der „unregelmäßigen" Mischungen führt und in diesem Sinne als eine „Fiktion" ihre guten Dienste leistet, die sich aber bei der strengen Überprüfung an der Erfahrung eben als ein „fictum" und nicht als ein „factum" herausstellt, mit anderen Worten: Alle außer den „idealen" Mischungen sind „unregelmäßige" und die in der Literatur aufscheinenden „regulären" Mischungen sind als Grenzfälle der „unregelmäßigen" Mischungen (mit einer kleinen „Zusatz-Entropie") zu werten.

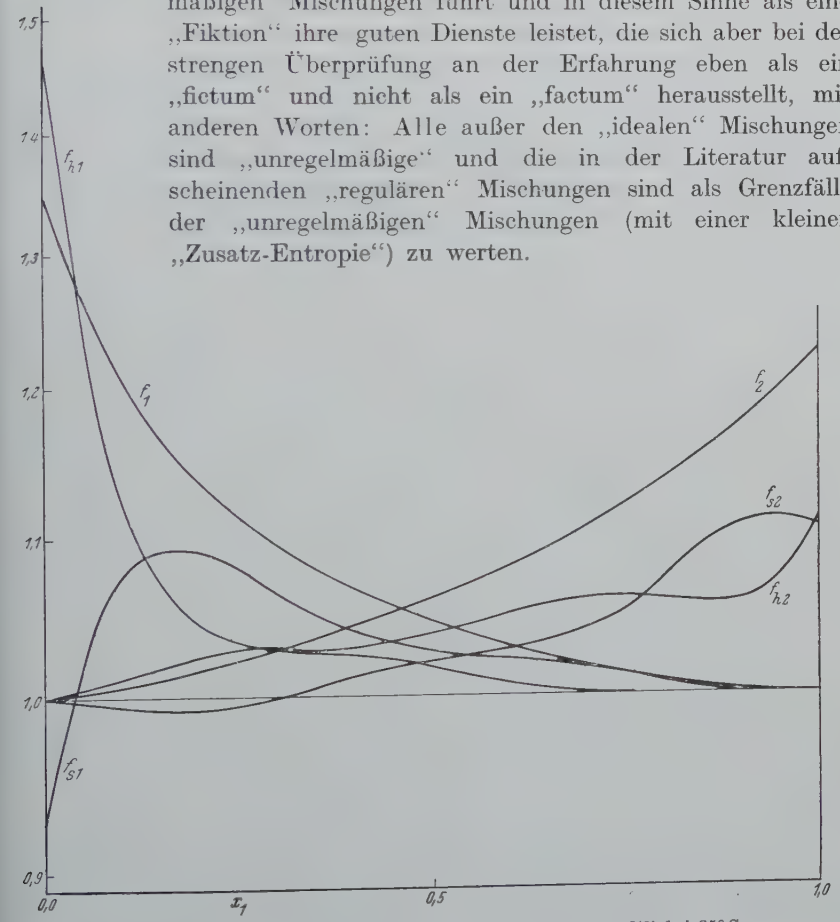


Abb. 5. Die Aktivitätskoeffizienten von Methanol(1)-Benzol(2) bei 25° C

Der bei der Theorie der „streng regulären" Mischungen (energetischer Aktivitätskoeffizient) nicht mitberücksichtigte Einfluß der „Zusatz-Entropie" mag verschwindend klein erscheinen, solange der Erscheinungskomplex der „regelmäßigen" Mischungen in Betracht gezogen wird.

Manchem Mischungstheoretiker scheint diese rein „energetische" Betrachtungsweise („energetischer Aktivitätskoeffizient") zu genügen. Wir wollen aber bei den „unregelmäßigen" Mischungen, also bei der Interpretation des gesamten (energetischen und entropischen) Aktivitätskoeffizienten zeigen, daß man auf rein „energetischem" Wege das Ziel nicht erreichen kann, denn hier gibt es die fruchtbarsten, aber zugleich auch die sterilsten Möglichkeiten.

III. Die allgemeine Problemstellung der unregelmäßigen Mischungen

Bei einer Theorie dagegen, welche alle Effekte (energetische und entropische Aktivitätskoeffizienten) umfassen, kurz, dem gesamten Mischungsgeschehen gerecht werden will, spielt der „entropische" Aktivitätskoeffizient eine dominierende Rolle, weil gerade er das Band bedeutet, welches das Mischungsgeschehen zur Einheit zusammenschließt.

„Regelmäßige" und „unregelmäßige" Mischungen sind also nicht durch eine unüberbrückbare Kluft getrennt, wie vielleicht gewöhnlich angenommen wird, sondern sie lassen sich vielmehr zu einer Einheit, allerdings komplizierterer Zusammenhänge als bei den „streng regulären" Mischungen übersichtlich zusammenfassen, wobei über die Größe und das Vorzeichen der „Zusatz-Entropie" gar nichts präjudiziert wird.

Die Einführung des „entropischen" Aktivitätskoeffizienten in die Thermodynamik der Mischphasen ist dann das Grundproblem der ganzen Mischungstheorie. Daß dieses Grundproblem immer noch so wenig verstanden wird, liegt wohl daran, daß die rein „energetische" Betrachtungsweise allein zum Ziele zu kommen glaubt und damit folgerichtig die „Zusatz-Entropie" eliminiert.

Für eine Anzahl von Mischsystemen ist nun diese Art von „Parterre-Betrachtung" möglich.

Betrachten wir dagegen die Energetik aus einem höheren, allgemeineren Gesichtspunkt, so erweist sie sich als unzulänglich. Sobald es die Zusammenfassung der Mischungserscheinungen zu einer höheren Einheit gilt, drängt sich der Begriff der „Zusatz-Entropie" immer wieder und dringlicher vor.

Wir müssen in der Zusatz-Entropie und in dem mit ihr verknüpften entropischen Aktivitätskoeffizienten jenen wesentlichen, *systemabhängigen* Faktor sehen, der erst imstande ist, die innere Struktur einer allgemeinen Mischungstheorie zu festigen und ihr jene Elastizität zu geben, die auch

in den kompliziertesten Fällen den Formelapparat gleichsam selbsttätig funktionieren läßt.

IV. Athermische Mischungen und Thermodynamik in hochmolekularen Lösungen

In der Lösungstheorie der hochmolekularen Stoffe stellt dann der entropische Aktivitätskoeffizient gerade jene Größe dar, die den großen Molekülen und deren Gestalt vornehmlich Rechnung trägt. Der entropische Aktivitätskoeffizient hat also bei den Lösungen hochmolekularer Stoffe weniger einen chemischen als einen morphologischen Charakter. Hier wird also die Größe und die Gestalt der Moleküle im Lösungsgeschehen das Wesentliche.

Die Lösungstheorie dieser Stoffe hat ihrem Wesen nach vornehmlich einen entropischen Charakter. Diese abnorme und enorme Mischungsentropie drückt allem Geschehen in diesen Lösungen ihren Stempel auf und ist hauptsächlich eine Funktion der Gestalt und der Größe der gelösten Makromoleküle. Dieser entropische Aktivitätskoeffizient mißt diese morphologischen Effekte, wobei die Frage nach der stofflichen Natur in den Hintergrund tritt.

Bei den Lösungen hochmolekularer Stoffe tritt wegen der großen Verschiedenheit der Größe und noch mehr der Gestalt der Lösungspartner die Zusatz-Entropie (entropischer Koeffizient) als eine Art „Entropie-Koloß" in Erscheinung, der das ganze Geschehen in diesen Lösungen beherrscht.

Das Lösungsgeschehen verläuft hier zwar auf chemischen Wegen, doch führen diese zu Resultaten, welche die rein chemische Betrachtung allein nie und nimmer hervorbringen können: nämlich zur morphologischen.

Der entropische Aktivitätskoeffizient ist also nach der Art des Lösungsgeschehens geradezu „antichemisch", er läßt sich aus den Gesetzen der Chemie allein nicht herleiten und in diesem Sinne sind die für das ganze Mischungsgeschehen verantwortlichen Faktoren die entropischen allein.

V. Ausbau der Theorie der unregelmäßigen Mischungen

Die Theorie der unregelmäßigen Mischungen entwickelt die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten, welche die Spezialfälle (ideale, reguläre, athermische Mischungen) umfaßt.

Die Problematik der unregelmäßigen Mischungen ist so lange unlösbar, als nicht der Ermittlung der Zusatz-Entropie, die ihr in einer allgemeinen Mischungstheorie zukommende beherrschende Stellung eingeräumt wird.

Die Zusatz-Entropie variiert nämlich von System zu System, und

damit ergibt sich dann die große Mannigfaltigkeit der unregelmäßigen Mischungssysteme und weiters dann ihre zahlenmäßige Erfassung durch den allgemeinen Aktivitätskoeffizienten.

Die Theorie der unregelmäßigen Mischungen wird also von drei Faktoren begründet.

1. Von den rein energetischen,
2. von den rein entropischen Aktivitätskoeffizienten und
3. als Superposition dieser beiden Faktoren auf den Gesamtaktivitätskoeffizienten.

Ehe aber die Werbekraft dieser Faktoren einsetzen kann, muß die zahlenmäßige Ermittlung dieser Faktoren und deren analytische und graphische Fruktifizierung den Schlüssel zur Lösung dieses sehr komplexen Problemes liefern, was wir ja in der vorliegenden Arbeit getan haben.

VI. Rückblick und Ausblick

In früheren Arbeiten haben wir in übersichtlicher Form eine für die Stoffmischungen allgemein (d. h. für beliebige Stoffe, Konzentrationen und Temperaturen) gültige und experimentell prüfbare Theorie der nichtidealen Mischungen gegeben und die exakte Auswertung von Messungen an diesen konzentrierten Lösungen aufgezeigt.

Fußend auf dem in vorliegender Arbeit aufgezeigten Grundproblem der Mischungstheorie und unter Heranziehung experimenteller Daten wird die Berechnung des allgemeinen Aktivitätskoeffizienten und dessen Aufspaltung in einen rein energetischen und rein entropischen Anteil diskutiert. Die experimentelle Erfassung dieser Anteile wird aus Dampfdruckmessungen, aus Messungen elektromotorischer Kräfte, Gefrierpunktserniedrigungen, Löslichkeiten, osmotischen Drucken usw. aufgezeigt, ihre Deutung folgt aus den Eigenschaften (chemische Struktur, Größe und Gestalt) der Moleküle der Mischungspartner nieder- und hochmolekularer Stoffe.

Von der Einführung des entropischen Aktivitätskoeffizienten in die Thermodynamik der athermischen Mischungen und der Lösungen hochmolekularer Stoffe wird berichtet. Bei den Lösungen hochmolekularer Stoffe sind die Entropie-Effekte von ausschlaggebender Bedeutung. Die Molekülgröße und noch mehr die Molekülgestalt (Kugel- oder Fadenmoleküle) drücken den Lösungen hochmolekularer Stoffe ihren Stempel auf.

Durch diese morphologischen Effekte wird in erster Linie das Lösungsverhalten hochmolekularer Stoffe bestimmt und alles, was sich sonst noch in einem hochmolekularen Gemisch abspielen mag, hat gegenüber diesen morphologischen Effekten einen relativ geringfügigen Einfluß.

Wir möchten noch bemerken, daß es durch Einführung des Polymerisationgrades durchaus möglich ist, die Thermodynamik der hochmolekularen auf die Thermodynamik der niedermolekularen Lösungen zurückzuführen, und der ganze Unterschied im Lösungsverhalten zwischen hoch- und niedermolekularen Stoffen besteht nur darin, daß bei den hochmolekularen Lösungen die Wechselwirkungsgrößen die entsprechenden Größen bei niedermolekularen Stoffen um Zehnerpotenzen übersteigen. In dieses Intervall fallen quantitative Unterschiede, die so groß sind, daß sie qualitative Verschiedenheiten vortäuschen.

Die Gründe für dieses Verhalten sind molekular-theoretisch durchaus einleuchtend.

Das bunteste Bild bieten nicht die Lösungen hochmolekularer Stoffe, sondern die niedermolekularen konzentrierten Lösungen, d. h. die Mischungen der gewöhnlichen organischen Moleküle, der metallischen Mischphasen und der Salzschmelzen, bei denen die reinen Energie- und Entropieanteile (energetischer und entropischer Aktivitätskoeffizient) so wechselreiche Superpositionen zeigen, daß nur die Aufspaltung des Gesamtaktivitätskoeffizienten in einen energetischen und entropischen Anteil geeignet ist, Licht in das so undurchdringlich scheinende Gebiet der mannigfaltigsten energetischen und entropischen Wechselwirkungsgrößen zu bringen, und so das Spiel dieser Energie- und Entropie-Effekte in den Einzelheiten zu durchschauen.

Damit haben wir die theoretischen thermodynamischen Grundlagen in voller Allgemeinheit geschaffen, um an die Auswertung theoretischer Untersuchungen auf technische Probleme heranzugehen (Destillier- und Rektifiziertechnik, Schlackengleichgewichte, Vorhersage von Mischungslücken usw.).

Alles Mischungsgeschehen ist also so innig verzahnt und verschlungen, daß nur die vereinigte Kenntnis aller mitspielenden Faktoren eine erschöpfende Darstellung für den Einzelfall anzugeben vermag. Der Gesamtaktivitätskoeffizient bedeutet dann eine Synthese oberhalb von Energie und Entropie.

Es gibt also, von den idealen Mischungen abgesehen, im ganzen Mischungsgeschehen nicht zwei Fälle, die einander gleichen. Jedes Gemisch stellt nach *van der Waals*' treffenden Worten ein neues Individuum dar.

Dem Reichtum der Mischungssysteme werden wir daher um so weniger gerecht, je ärmer und einfacher unsere Grundannnahmen sind. Daran ist nichts zu ändern.

Goethe sagt auch in diesem Fall mit Recht: „In der Natur ist alles einfacher, als man denken kann, zugleich verschränkter, als zu begreifen ist".

Dies gilt im besonderen Maße für die komplexe Natur des Grundproblemes der Mischungstheorie.

Intensitätsänderungen im Weit- und Kleinwinkelbereich des Röntgendiagramms von Polytetrafluoräthylen durch Einwirkung von Röntgenstrahlen

Von

F. Kniess und **O. Kratky**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Mai 1959)

Wie *Charlesby*[1] zeigte, führt sowohl die Einwirkung von Reaktor- als auch von γ-Strahlung zur Aufspaltung der C—C-Hauptvalenzbindung im Polytetrafluoräthylen (PTFÄ), während die C—F-Bindung praktisch erhalten bleibt. Es entsteht dabei neben anderen Spaltprodukten auch CF_4. Zu dem gleichen Schluß kamen auch *Nishioka* et al.[2] auf Grund des Verhaltens der Schmelzviskosität an Proben, die mit γ-Strahlen verschieden starker Dosen einer ^{60}Co-Quelle bestrahlt wurden. Sie fanden ferner aus Dichtemessungen und dem Vergleich der Intensitäten von *Debye-Scherrer*-Diagrammen, daß mit der Einwirkung einer genügend großen Bestrahlungsdosis eine deutliche Zunahme der Kristallinität verbunden ist. Versuche in unserem Institut führten zu der gleichen Beobachtung bei Verwendung von *Röntgenstrahlen*.

Es wurden zwei Präparate von Polytetrafluoräthylen untersucht, die aus drei Folien von je 0,14 mm bestanden (die optimale berechnete Schichtdicke $1/\mu$ beträgt 0,334 mm). Das erste Präparat wurde einer 5stdg. Vorbestrahlung durch Anbringung direkt vor dem Fenster eines mit 32 kV betriebenen Röntgenrohrs mit Kupferanode unterworfen. Nun wurde von beiden Präparaten je eine Pulveraufnahme hergestellt. Im Vergleich mit der Vorbestrahlung war die bei der Feinstrukturaufnahme zwangsläufig beiden Präparaten verabreichte Dosis so gering-

[1] *A. Charlesby*, Nucleonics **12**, 18 (1954); AERE-M/R-978 Harwell (1952).

[2] *A. Nishioka, M. Tajima, M. Owaki, K. Matsumae, T. Schimija* und *M. Watanabe*, J. Polymer Sci. **28**, 617, 653 (1958).

fügig, daß man das zweite Präparat in erster Näherung als unbestrahlt bezeichnen darf. Die Durchleuchtung erfolgte senkrecht zur Walzebene und die Streuung wurde sowohl im Weit- als auch im Kleinwinkelbereich studiert.

Der Vergleich der Aufnahmen zeigt, daß eine Zunahme der Intensität im Weitwinkelbereich um etwa den Faktor 1,3 eintritt.

Die Auswertung der Weitwinkelaufnahmen erfolgte durch Vergleich der Fläche des (100)-Reflexes bei 5,54 Å. Die Höhe des Reflexes läßt nur eine Zunahme von 1.16 erkennen. Ein Integralbreitenvergleich nach *Kast* und *Flaschner*[3] ergibt für beide Präparate Werte der gleichen Größenordnung. Wir fanden beim unbestrahlten Präparat $1{,}47 \cdot 10^{-2}$ und beim bestrahlten $1{,}69 \cdot 10^{-2}$. Berücksichtigt man die Zunahme der Höhe und der Breite, also der Fläche des Reflexes, so kommt man auf die angegebene Zunahme der Kristallinität von etwa 1,3. Man sieht, daß es wegen der Veränderung der Breite bedenklich wäre, allein in der Höhe des Maximums eines Reflexes ein Maß für die Kristallinität — und ihre Veränderung — zu erblicken, wie das gelegentlich geschieht. Der besagte Unterschied in der Breite kann auf die zusätzlich auftretenden kleineren kristallinen Bereiche zurückgeführt werden oder auf Gitterstörungen in bereits vorhandenen Kristalliten als Folge der Bestrahlung.

Der Kristallinitätsgrad kann auch aus der Dichte entnommen werden. *Miller* und *Willis*[4] haben aus Ultrarotmessungen eine Kurve für den Zusammenhang zwischen Kristallinität und Dichte abgeleitet, die bei Extrapolation gegen 100% kristallin tatsächlich den von *Bunn* und *Howells*[5] für die röntgenographische Dichte errechneten Wert 2,35 ergibt. Aus der Dichte des unbestrahlten Präparates ($d = 2{,}142$) erhalten wir mittels dieser Kurve einen Kristallinitätsgrad von 0,70. Da das bestrahlte Präparat eine Zunahme der integralen Intensität der Kristallinterferenzen von 1,30 zeigt, ergibt sich ein Anwachsen der Kristallinitätsgrade auf $0{,}70 \cdot 1{,}30 = 0{,}91$.

Der Effekt der Nachkristallisation, der beim PTFÄ als Folge der Röntgenbestrahlung auftritt, ist bei anderen Polymeren unseres Wissens bisher nicht beobachtet worden. Eine Bestrahlung z. B. von Dacron führte nach *O. Tessler* und *H. A. Rutherford*[6] zu keiner Änderung der Kristallinität. Bei Bestrahlung von PÄ erfolgt nach *M. Dole* und *W. H. Howard*[7] sogar eine Abnahme um etwa 5%.

Es schien uns nun von Interesse nachzusehen, ob mit der Bestrahlung auch eine Veränderung im Kleinwinkeldiagramm erfolgt. Die Her-

[3] *W. Kast* und *F. Flaschner*, Kolloid-Z. **111**, 6 (1948).
[4] *R. G. J. Miller* und *H. A. Willis*, J. Polymer Sci. **19**, 485 (1956).
[5] *C. W. Bunn* und *E. R. Howells*, Nature [London] **174**, 549 (1954).
[6] *O. Tessler* und *H. A. Rutherford*, J. Textile Res. **26**, 796 (1956).
[7] *M. Dole* und *W. H. Howard*, J. Phys. Chem. **61**, 137 (1957).

stellung von Kleinwinkelaufnahmen der beiden Präparate führten wir mittels eines spaltförmigen monochromatischen Primärstrahls nach der a. a. O. beschriebenen experimentellen Methodik[8] und zwar unter Verwendung des photographischen Films, durch. Wegen des steilen Ansteigens der Streuung mit abnehmendem Winkel war es notwendig, eine Serie von Aufnahmen verschiedener Belichtungszeit herzustellen.

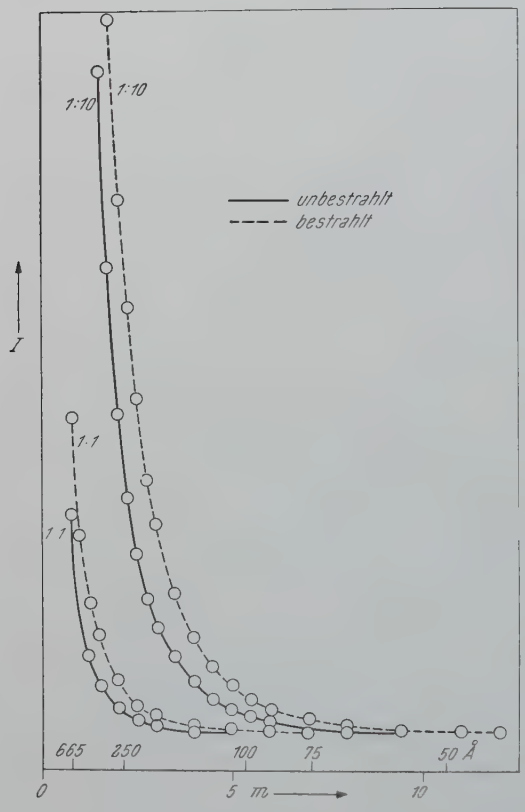


Abb. 1

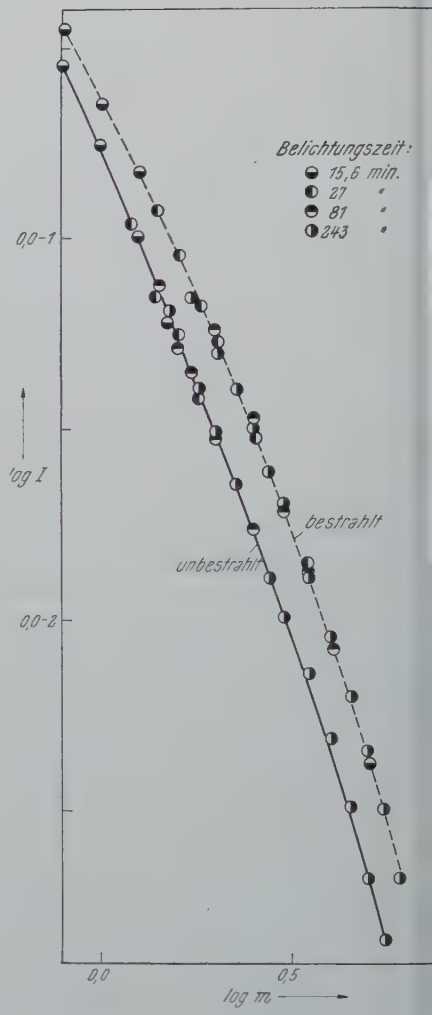


Abb. 2

Abb. 1. Kleinwinkelstreuung von PTFÄ, unbestrahlt und bestrahlt. Auftragung der Intensität I gegen den Zentralabstand m

Abb. 2. Kleinwinkelstreuung von PTFÄ, unbestrahlt und bestrahlt. Doppeltlogarithmische Auftragung

[8] *O. Kratky*, Z. Elektrochem. **62**, 66 (1958); *O. Kratky* und *Z. Skala*, Z. Elektrochem. **62**, 73 (1958); auf eine kurze Übersicht der theoretischen Grundlagen des Verfahrens sei verwiesen: *O. Kratky*, Z. Elektrochem. **60**, 245 (1956); dort weitere Literatur.

In Abb. 1 ist der durch Photometrierung von zwei Aufnahmen dieser Serie gewonnene Schwärzungsverlauf im Kleinwinkeldiagramm dargestellt, und zwar für das unbestrahlte und bestrahlte Diagramm. Wie man aus der doppeltlogarithmischen Auftragung in Abb. 2 sieht, in der die Ergebnisse von vier Aufnahmen der Serie vereinigt sind, ist die Gestalt der beiden Streukurven nicht identisch, so daß sich nicht ohne weiteres ein einheitlicher Faktor für die Intensitätszunahme angeben läßt. Die entsprechenden Werte an den verschiedenen Stellen der Kurve liegen zwischen 1,6 und 2.

Aus der Theorie der Röntgen-Kleinwinkelstreuung für dichtgepackte kolloide Systeme läßt sich die Intensitätszunahme im Kleinwinkelgebiet mit einer Vergrößerung des Gesamtvolumens der intermicellaren Hohlräume um den gleichen Faktor erklären (Reziprozitätsgesetz)[9].

Die doppeltlogarithmische Auftragung in Abb. 2 läßt erkennen, daß die Neigungstangente im äußeren Bereich knapp bei — 3, im inneren Bereich bei — 2 liegt. Nach *G. Porod*[10] ist für den Auslauf jeder Kleinwinkelstreukurve bei Verwendung eines spaltförmigen Primärstrahls tatsächlich ein Verlauf nach ϑ^{-3} zu erwarten, so daß dieser Teil der Kurve uncharakteristisch für die Eigenart des Präparates ist. Eine ausgeprägt anisotrope Gestalt der Teilchen (stäbchen- oder blättchenförmig) würde sich im weiter innen liegenden Teil der Kurve durch einen wesentlich flacheren Verlauf als ϑ^{-2} zu erkennen geben. Im untersuchten Bereich bis zu einem *Bragg*schen Wert von 665 Å ist eine solche Feststellung nicht zu treffen, so daß offenbar das Hohlraumsystem bis zur angegebenen Größenordnung als ungeregelt zu bezeichnen ist.

Die Vermehrung der mehr oder weniger regellosen Mikrovakuolen ist einerseits zwanglos mit dem Auftreten von gasförmigen Bestrahlungsprodukten (CF_4 etc.) in Verbindung zu bringen und andererseits kann man verstehen, daß zusätzlich Hohlräume durch die als Folge der Bestrahlung einsetzende Kristallisation entstehen. Dies zeigt, daß die Messung der Röntgen-Kleinwinkelstreuung eine geeignete Methode darstellen kann, um die Mikroporösität von Kunststoff-Folien verschiedener Provenienz, Herstellungsart und -technik zu vergleichen.

[9] *O. Kratky, A. Sekora* und *R. Treer*, Z. Elektrochem. **48**, 587 (1942); *O. Kratky* und *A. Wurster*, Z. Elektrochem. **50**, 249 (1944).

[10] *G. Porod*, Kolloid-Z. **124**, 83 (1951); **125**, 51 (1951).

Konstitution und physikalische Eigenschaften von Äthern, 2.Mitt.:[1]

Herstellung einiger Äther vom Typ $R_1—(O—CH_2—CH_2)_n—O—R_2$ und $R_1—O—(CH_2)_4—O—R_2$

Von

R. Riemschneider und **W. M. Schneider**

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem[2]

(Eingegangen am 20. April 1959)

Herstellung und einige physikalische Eigenschaften von 22 z. T. homologen, gemischten Äthern werden beschrieben.

Im Rahmen von Untersuchungen über Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und physikalischen Eigenschaften von Äthern haben wir eine größere Anzahl gemischter Äther vom Typ I bis IV synthetisiert, z. B. Tabelle I. Die Synthese dieser Äther erfolgte ausgehend von den I bis IV entsprechenden Diolen, und zwar stufenweise durch

I. $n\text{-}C_3H_7—O—CH_2—CH_2—O—R$
II. $n\text{-}C_3H_7—(O—CH_2—CH_2)_2—O—R$
III. $n\text{-}C_3H_7—(O—CH_2—CH_2)_3—O—R$
IV. $n\text{-}C_3H_7—O—(CH_2)_4—O—R$

R = Alkyl bzw. Aralkyl mit einer C-Zahl zwischen 7 und 18.

Umsetzung von R-Halogenid mit Alkoholat im Molverhältnis 1:1. In der ersten Stufe wurde der Monopropyl- (I bis IV, R = H) bzw. Monobenzyläther durch Umsetzung des in überschüssigem Diol als Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur bereiteten Monoalkoholats mit Propylbromid bzw. Benzylchlorid erhalten. Hierbei zeigte sich, daß die Ein-

[1] 1. Mitt., *R. Riemschneider*, Dtsch. Bundes-Pat. Anm. R 19374 IVc/23c vom 3. 8. 1956. 3. Mitt., *R. Riemschneider* und *P. Groß*, unveröffentlicht.

[2] Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

Tabelle I. Physikalische Eigenschaften von Äthern der Formel n-C_3H_7—X– R

Lfd. Nr.	Formel X	Formel R	Sdp. °C mmHg	n_D^{20}	Viskosität in cSt. (korr.) bei 20° C	50° C	80° C
1.	—O—CH_2—CH_2—O—	n-C_8H_{17}—	132—133/16	1,4257	2,914	1,707	1,138
2.	—O—CH_2—CH_2—O—	n-$C_{10}H_{21}$—	159– 160/16	1,4311	4,056	2,248	1,468
3.	—O—CH_2—CH_2—O—	n-$C_{12}H_{25}$—	182—184/16	1,4357	5,646	2,948	1,858
4.	—O—CH_2—CH_2—O—	n-$C_{14}H_{29}$—	184—186/5	1,4393	7,621	3,761	2,295
5.	—O—CH_2—CH_2—O—	n-$C_{16}H_{33}$—	207—209/7	1,4431	10,439	4,881	2,892
6.	—O—CH_2—CH_2—O—	n-$C_{18}H_{37}$—	241—243/14	1,4418[1]	9,886[1]	5,923	3,367
7.	—O—CH_2—CH_2—O—	C_6H_5—CH_2—	135—136/16	1,4869	3,066	1,719	1,137
8.	—(O—CH_2—CH_2)$_2$O—	n-C_8H_{17}—	169– 172/17	1,4322	4,413	2,369	1,527
9.	—(O—CH_2—CH_2)$_2$O—	n-$C_{10}H_{21}$—	186—188/13	1,4362	6,065	3,082	1,912
10.	—(O—CH_2—CH_2)$_2$O—	n-$C_{12}H_{25}$—	171—173/0,9	1,4397	7,975	3,903	2,343
11.	—(O—CH_2—CH_2)$_2$O—	n-$C_{14}H_{22}$—	174—176/0,4	1,4420	10,283	4,824	2,850
12.	—(O—CH_2—CH_2)$_2$O—	n-$C_{16}H_{33}$—	196—198/0,8	1,4448	13,525	6,128	3,475
13.	—(O—CH_2—CH_2)$_2$O—	n-$C_{18}H_{37}$—	209– 211/0,6	1,4450[2]	12,433[1]	7,222	4,021
14.	—(O—CH_2—CH_2)$_2$O—	C_6H_5—CH_2—	121—123/0,5	1,4855	5,398	2,706	1,644
15.	—(O—CH_2—CH_2)$_3$O—	n-C_8H_{17}—	148—150/0,6	1,4372	6,779	3,278	2,008
16.	—(O—CH_2—CH_2)$_3$O—	n-$C_{12}H_{25}$—	192—194/0,9	1,4429	11,330	5,146	2,929
17.	—(O—CH_2—CH_2)$_3$O—	n-$C_{14}H_{29}$—	217—218/1,0	1,4447	—	6,056	3,414
18.	—(O—CH_2—CH_2)$_3$O—	n-$C_{16}H_{33}$—	210—212/0,5	1,4468	16,811	7,297	4,022
19.	—(O—CH_2—CH_2)$_3$O—	C_6H_5—CH_2—	148—150/0,3	1,4836	8,278	3,731	2,192
20.	—O (CH_2)$_4$O—	n-$C_{10}H_{21}$—	130—131/0,4	1,4350	6,206	3,116	1,963
21.	—O (CH_2)$_4$O—	n-$C_{16}H_{33}$—	185—187/0,4	1,4451	14,080	6,090	3,483
22.	—O (CH_2)$_4$O—	C_6H_5—CH_2—	115—117/0,7	1,4849	4,677	2,408	1,535

[1] gilt für 30° C
[2] gilt für 25° C

führung des ersten Alkylrestes in das Diol nur bei Alkylhalogeniden mit kleinen C-Zahlen glatt verläuft. Bei Verwendung von langkettigen Alkylhalogeniden erhält man unter diesen Bedingungen, auch bei reichlich vorhandenen Monoalkoholat, in großer Menge den entsprechenden Dialkyläther. Die Einführung des zweiten Alkylrestes (zweite Stufe) geschah in der Weise, daß in äther. Lösung durch Umsetzung des Monoäthers (im geringen Überschuß) mit staubförmigem Na bzw. K das Alkoholat hergestellt wurde, aus welchem man dann durch Kochen mit dem entsprechenden R-Halogenid den Diäther erhält.

Für die angegebene Konstitution der synthetisierten Äther sprechen außer Synthese und Elementaranalyse auch ihre physikalischen Eigenschaften (Tabelle I). Sowohl die Viskositätsmessungen als auch die Brechungsindices lassen erkennen, daß die synthetisierten Äther mehreren „homologen" Reihen angehören, die sich um $—CH_2—CH_2—$ bzw. $—CH_2—CH_2—O—$ unterscheiden.

IR-Spektrogramme wurden von den in Tab. II angeführten Äthern angefertigt. Ein Vergleich der gemessenen Ätherbanden zeigt, daß durch Einführung eines Benzolkerns die Ätherbande nach größeren Wellenlängen verschoben wird. Sie liegt bei den Dialkyläthern bei 8,93 μ, hingegen bei den Aralkyl-alkyl-äthern bei ungefähr 9,01 μ.

Experimenteller Teil

Einführung der ersten Äthergruppe in Diole

Mono-n-propyläther des Äthylenglykols: 280 g (4,50 Mol) wasserfreies Glykol wurden in einem mit Rückflußkühler versehenen 1 l-Rundkolben auf 80° erwärmt, 30 g (1,31 Mol) Na (in Portionen von ca. 0,5—0,75 g) durch kräftiges Schütteln des Kolbens fein verteilt und gelöst. Nach dem Abkühlen des braunen Reaktionsgemisches wurde mit 175 g (1,42 Mol) n-Propylbromid versetzt, auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Alkylbromids unter Rückfluß gekocht und — ohne das NaBr abzusaugen — der gebildete Glykoläther abdestilliert. Durch fraktionierte Destillation wurden 127 g (86% d. Th.) Mono-n-propyläther des Äthylenglykols vom Sdp. 149—152° erhalten. Der Nachlauf ergab 4,5 g Di-n-propyl-glykoläther vom Sdp. 159 bis 162°.

Die entsprechende Umsetzung mit *höheren Alkylbromiden*, z. B. Tetradecylbromid, ergab auch bei reichlich vorhandenen NaOR vorwiegend den bei 46° schmelzenden Di-n-tetradecyl-glykoläther.

$C_{30}H_{62}O_2$ (454,80). Ber. C 79,22, H 13,70. Gef. C 79,13, H 13,54.

Zur Umsetzung der Monoalkoholate des Äthylenglykols und Butandiols-(1,4) mit n-Propylbromid muß mehrere Stdn. erhitzt werden. Die Alkoholate des Diäthylenglykols und vor allem des Triäthylenglykols reagieren unter den genannten Bedingungen rascher mit n-Propylbromid.

Mono-n-propyläther des Diäthylenglykols: Wie in dem vorstehenden Versuch wurde Alkoholat aus 40 g (1,74 Mol) Na und 640 g (6,00 Mol) Di-

Tabelle II. IR-Spektrogramme von Äthern der Formel n—C_3H_7—X—R

Lfd. Nr. in Tab. 1	X	R	Schicht-dicke mm	Zuordnung der Banden								
				$—CH_3$-ν	$—CH_2$-ν	$—CH_2$-δ	C_6H_5—			—CH—	—O—	$—CH_2$-δ
4	—O—CH_2—CH_2—O—	n—$C_{14}H_{29}$—	0,001	3,36	3,40 3,49	6,80 13,87		—		—	8,93	—
7	—O—CH_2—CH_2—O—	C_6H_5—CH_2—	0,0031	—	3,40 3,49	6,85	5,13 6,21 13,62	5,33 6,28 14,36	5,51 6,66	3,29	8,98	7,30
11	(O—CH_2—CH_2)$_2$—O—	n—$C_{14}H_{29}$—	0,0031	—	3,42	6,79		—		—	8,92	—
14	(O—CH_2—CH_2)$_2$—O—	C_6H_5—CH_2—	0,0031	—	3,46	6,84	5,10 6,20 13,56	5,31 6,27 14,36	5,48 6,65	3,27	9,03	—
17	(O—CH_2—CH_2)$_3$—O—	n—$C_{14}H_{29}$—	0,0031	—	3,43	6,82 13,87		—		—	8,94	—
19	(O—CH_2—CH_2)$_3$—O—	C_6H_5—CH_2—	0,0031	—	3,46	6,85	5,11 6,66 13,58	6,21 14,34	6,28	3,29	9,00	—
22	—O(CH_2)$_4$—O—	C_6H_5—CH_2—	0,0037	—	3,41 3,50	6,87	5,13 6,22 13,66	5,34 6,29 14,38	5,51 6,68	3,28	9,04	7,28

glykol bereitet, nach dem Abkühlen mit 215 g (1,75 Mol) n-Propylbromid versetzt und 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Nach beendeter Umsetzung wurde abgekühlt, mit Wasser bis zum Lösen des NaBr versetzt, der Diglykoläther durch 7maliges Ausschütteln mit Äther abgetrennt, die äther. Lösung getrocknet und destilliert. Die dabei erhaltene Hauptfraktion lieferte nach mehrmaligem Destillieren im Vak. 149 g (58% d. Th.) Mono-n-propyläther des Diäthylenglykols vom $Sdp._{18}$: 105—107°.

Mono-propyläther des Triäthylenglykols: 585 g (3,90 Mol) Triglykol wurden mit 31 g (1,35 Mol) Na umgesetzt. Durch 2stdg. Erhitzen mit 172 g (1,40 Mol) n-Propylbromid wurde der Mono-n-propyläther des Triäthylenglykols vom $Sdp._{17}$: 148—150° erhalten. Ausb.: 138 g (51% d. Th.).

Mono-benzyläther des Triäthylenglykols: Das aus 225 g (1,50 Mol) Triglykol und 12 g (0,52 Mol) Na erhaltene Alkoholat wurde durch Erhitzen mit 66 g (0,52 Mol) trockenem Benzylchlorid umgesetzt. Ausb.: 61 g (49% d. Th.) vom $Sdp._{0,4}$ 166—169°, n_D^{20}: 1,5052.

Mono-n-propyläther des Butandiols-(1,4): Das Alkoholat aus 37 g (1,60 Mol) Na und 500 g (5,50 Mol) Butandiol-(1,4) wurde mit 200 g (1,63 Mol) n-Propylbromid umgesetzt. Ausb.: 156 g (73% d. Th.) vom $Sdp._{14}$: 83—85°.

Einführung der zweiten Äthergruppe

1.—3. *n-Propyl-n-dodecyl-äthylenglykoläther* (Tab. I, lfd. Nr. 3): In einem 200 ccm-Rundkolben wurden 4,5 g (0,20 Mol) Na mit ca. 100 ccm absol. Xylol zum lebhaften Sieden erhitzt, der Kolben mit einem Stopfen verschlossen, mit einem Tuch umwickelt und heftig geschüttelt. Nach Erreichen des gewünschten Verteilungsgrades wurde unter Lüften des Stopfens abgekühlt, das Xylol abgegossen und durch mehrmaliges Zugeben von absol. Äther und anschließendes Dekantieren im Kolben gewaschen. Der Na-Staub wurde in einen mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter versehenen 250 ccm-Dreihalskolben übergeführt und in 75 ccm absol. Äther suspendiert. Unter Rühren wurde langsam ein Gemisch aus 23 g (0,21 Mol) Mono-n-propyl-glykoläther mit einem Sdp. von 149—152° und 25 ccm absol. Äther zugetropft. Nach dem Auflösen des Na wurden 49 g (0,20 Mol) n-Dodecylbromid zugegeben und das Reaktionsgemisch 3 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbade gekocht. Hierbei fiel NaBr nur in kleiner Menge aus. Zur Beschleunigung der Umsetzung wurde Äther abdestilliert und der Rückstand auf dem siedenden Wasserbade nochmals ca. 2 Stdn. erhitzt. Nach Absaugen des NaBr und Auswaschen mit Äther wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei der reine Diäther nach mehrmaligem Destillieren im Vak. in einer Ausb. von 24 g (47% d. Th.) erhalten wurde. $Sdp._{16}$: 182—184°.

$C_{17}H_{36}O_2$ (272,46). Ber. C 74,94, H 13,35. Gef. C 75,00, H 13,69.

Analog wurden hergestellt: *n-Propyl-n-octyl-glykoläther* bzw. *n-Propyl-n-decylglykoläther* (Tab. I, lfd. Nr. 1—2).
Ausb.: 58% bzw. 50% d. Th.

4. *n-Propyl-n-tetradecyl-glykoläther* (Tab. I, lfd. Nr. 4): In der angegebenen Weise wurde das Alkoholat aus 4,5 g (0,20 Mol) Na-Staub und 23 g (0,21 Mol) Mono-n-propyl-glykoläther in 100 ccm absol. Äther mit 55 g (0,20 Mol) n-Tetradecylbromid, nach Abdestillieren des Äthers, durch 2stdg. Erhitzen

auf dem siedenden Wasserbade umgesetzt. Nach Absaugen des NaBr ergab die fraktionierte Destillation, neben geringen Mengen der Ausgangssubstanzen, 28 g (47% d. Th.) reinen Diäther. $Sdp._5$ 184—186°.

$C_{19}H_{40}O_2$ (300,51). Ber. C 75,93, H 13,44. Gef. C 75,45, H 13,17.

5. *n-Propyl-n-hexadecyl-glykoläther* (Tab. I, lfd. Nr. 5): Eine Aufschlämmung von 4 g (0,17 Mol) Na-Staub in 100 ccm absol. Äther wurde mit 19,5 g (0,18 Mol) Mono-n-propyl-glykoläther umgesetzt, der äther. Suspension des Alkoholats 53 g (0,17 Mol) n-Hexadecylbromid zugefügt, der Äther abdestilliert und der Rückstand 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsprodukt mit ca. 100 ccm Wasser versetzt, der Glykoläther ausgeäthert, die äther. Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand durch fraktionierte Destillation im Vak. gereinigt. 26 g (46% d. Th.) vom $Sdp._7$: 207—209.

$C_{21}H_{44}O_2$ (328,56). Ber. C 76,76, H 13,53. Gef. C 76,33, H 13,12.

6. *n-Propyl-n-octadecyl-glykoläther* (Tab. I, lfd. Nr. 6): Das Alkoholat aus 3,1 g (0,14 Mol) Na-Staub und 15,5 g (0,14 Mol) Mono-n-propyl-glykoläther in 100 ccm absol. Äther wurde mit 44,5 g (0,14 Mol) n-Octadecylbromid umgesetzt. Ausb.: 28 g (59% d. Th.) vom $Sdp._{14}$: 241—243°.

$C_{23}H_{48}O_2$ (356,61). Ber. C 77,46, H 13,55. Gef. C 77,54, H 13,50.

7. *n-Propyl-benzyl-glykoläther* (Tab. I, lfd. Nr. 7): Analog 5. Das aus 5,1 g (0,22 Mol) Na und 25 g (0,23 Mol) Mono-n-propyl-glykoläther in 150 ccm absol. Äther erhaltene Alkoholat wurde durch Erhitzen mit 28 g (0,22 Mol) Benzylchlorid umgesetzt. Ausb.: 26 g (61% d. Th.) vom $Sdp._{16}$: 135—136°.

$C_{12}H_{18}O_2$ (194,26). Ber. C 74,19, H 9,27. Gef. C 74,10, H 9,28.

8. *n-Propyl-n-octyl-diglykoläther* (Tab. I, lfd. Nr. 8): Analog 1. Ansatz: Das Alkoholat aus 4 g (0,17 Mol) Na und 28 g (0,19 Mol) Mono-n-propyl-diglykoläther in 150 ccm absol. Äther wurde mit 33 g (0,17 Mol) n-Octylbromid durch Erhitzen unter Rückfluß umgesetzt. Ausb.: 28 g (63% d. Th.) vom $Sdp._{17}$: 169—172°.

$C_{15}H_{32}O_3$ (260,39). Ber. C 69,18, H 12,39. Gef. C 70,07, H 12,61.

9. *n-Propyl-n-decyl-diglykoläther* (Tab. I, lfd. Nr. 9): Analog 1. Ansatz: Das aus 28 g (0,19 Mol) Mono-n-propyl-diglykoläther und 4 g (0,17 Mol) Na in 150 ccm absol. Äther erhaltene Alkoholat wurde durch Erhitzen mit 38 g (0,17 Mol) n-Decylbromid umgesetzt. Ausb.: 30 g (61% d. Th.) vom $Sdp._{13}$: 186—188°.

$C_{17}H_{36}O_3$ (288,46). Ber. C 70,78, H 12,58. Gef. C 71,06, H 12,61.

10. *n-Propyl-n-dodecyl-diglykoläther* (Tab. I, lfd. Nr. 10): Völlig analog 9. Ausb.: 28 g (51,5% d. Th.) vom $Sdp._{0,9}$: 171—173°.

$C_{19}H_{40}O_3$ (316,51). Ber. C 72,10, H 12,75. Gef. C 71,98, H 12,62.

11. *n-Propyl-n-tetradecyl-diglykoläther* (Tab. I, lfd. Nr. 11): Analog 5. Ansatz: Das Alkoholat aus 4 g (0,17 Mol) Natriumstaub und 28 g (0,19 Mol) Mono-n-propyl-diglykoläther in 150 ccm absol. Äther wurde durch Erhitzen (3 Stdn.) mit 48 g (0,17 Mol) in Tetradecylbromid umgesetzt. Ausb.: 27 g (47% d. Th.) vom $Sdp._{0,4}$: 174—176°.

$C_{21}H_{44}O_3$ (344,56). Ber. C 73,19, H 12,87. Gef. C 73,08, H 12,93.

12. *n-Propyl-n-hexadecyl-diglykoläther* (Tab. I, lfd. Nr. 12): Völlig analog 11. Ausb.: 29 g (45% d. Th.) vom $Sdp._{0,8}$: 196—198°.

$C_{23}H_{48}O_3$ (372,61). Ber. C 74,14, H 12,98. Gef. C 74,22, H 13,01.

13. *n-Propyl-n-octadecyl-diglykoläther* (Tab. I, lfd. Nr. 13): Analog 5. Ansatz: Das Alkoholat aus 3 g (0,13 Mol) Na-Staub und 21 g (0,14 Mol) Mono-n-propyl-diglykoläther in 100 ccm absol. Äther wurde durch 3stdg. Erhitzen mit 43,5 g (0,13 Mol) n-Octadecylbromid umgesetzt. Ausb.: 21 g (40% d. Th.) vom $Sdp._{0,6}$: 209—211°.

$C_{25}H_{52}O_3$ (400,67). Ber. C 74,92, H 13,09. Gef. C 74,60, H 13,11.

14. *n-Propyl-benzyl-diglykoläther* (Tab. I, lfd. Nr. 14): Analog 5. Aus 4,5 g (0,20 Mol) Na und 33 g (0,22 Mol) Mono-n-propyl-diglykoläther in 150 ccm absol. Äther mit 25 g (0,20 Mol) Benzylchlorid durch 3stdg. Erhitzen. Ausb.: 29 g (53% d. Th.) vom $Sdp._{0,5}$: 121—123°.

$C_{14}H_{22}O_3$ (238,32). Ber. C 70,55, H 9,30. Gef. C 70,54, H 9,48.

15. *n-Propyl-n-octyl-triglykoläther* (Tab. I, lfd. Nr. 15): Analog 5. Aus 3,5 g (0,15 Mol) Na, 32 g (0,15 Mol) Mono-n-propyl-triglykoläther in 100 ccm absol. Äther und 29 g (0,17 Mol) n-Octylbromid durch 3stdg. Erhitzen. Ausb. 22 g (48% d. Th.) vom $Sdp._{0,6}$: 148—150°.

$C_{17}H_{36}O_4$ (304,46). Ber. C 67,05, H 11,92. Gef. C 66,75, H 11,73.

16. *n-Propyl-n-dodecyl-triglykoläther* (Tab. I, lfd. Nr. 16): Völlig analog 15. Ausb.: 24 g (45% d. Th.) vom $Sdp._{0,9}$: 192—194°.

$C_{21}H_{44}O_4$ (360,56). Ber. C 69,93, H 12,30. Gef. C 69,81, H 12,31.

17. *n-Propyl-n-tetradecyl-triglykoläther* (Tab. I, lfd. Nr. 17): Völlig analog 15. Ausb.: 26 g (46% d. Th.) vom $Sdp._{1}$: 217—218°.

$C_{23}H_{48}O_4$ (388,61). Ber. C 71,07, H 12,47. Gef. C 71,30, H 12,59.

18. *n-Propyl-n-hexadecyl-triglykoläther* (Tab. I, lfd. Nr. 18): Völlig analog 15. Ausb.: 28 g (44% d. Th.) vom $Sdp._{0,5}$: 210—212°.

$C_{25}H_{52}O_4$ (416,67). Ber. C 72,12, H 12,59. Gef. C 71,99, H 12,44.

19. *n-Propyl-benzyl-triglykoläther* (Tab. I, lfd. Nr. 19): Analog 5. Aus 4,5 g (0,20 Mol) Na und 40 g (0,21 Mol) Mono-n-propyl-triglykoläther in 100 ccm absol. Äther mit 25 g (0,20 Mol) Benzylchlorid (3stdg. Erhitzen). Ausb.: 25 g (45% d. Th.) vom $Sdp._{0,3}$: 148—150°.

$C_{16}H_{26}O_4$ (282,37). Ber. C 68,06, H 9,28. Gef. C 67,76, H 8,89.

Der Benzyläther wurde auch durch Umsetzung des Kaliumalkoholats, welches aus 65 g (0,34 Mol) Mono-n-propyl-triglykoläther und 12,2 g (0,31 Mol) K-Staub in 300 ccm absol. Äther erhalten wurde, mit 40 g (0,31 Mol) Benzylchlorid dargestellt. Die Ausbeute betrug hierbei 70 g (79% d. Th.).

Die Umsetzung des Alkoholats des Mono-benzyl-triglykoläthers mit n-Propylbromid führte ebenfalls zum n-Propyl-benzyl-triglykoläther.

20. *n-Propyl-n-decyl-butandiol-(1,4)-äther* (Tab. I, lfd. Nr. 20): Völlig analog 15. Ausb. 21 g (45% d. Th.) vom $Sdp._{0,4}$: 130—131°.

$C_{17}H_{36}O_2$ (272,46). Ber. C 75,00, H 13,30. Gef. C 74,88, H 12,88.

21. *n-Propyl-n-hexadecyl-butandiol-(1,4)-äther* (Tab. I, lfd. Nr. 21): Völlig analog 20. Ausb.: 27 g (43% d. Th.) vom $Sdp._{0,4}$: 185—187°.

$C_{23}H_{48}O_2$ (356,61). Ber. C 77,48, H 13,57. Gef. C 77,63, H 13,51.

22. *n-Propyl-benzyl-butandiol-(1,4)-äther* (Tab. I, lfd. Nr. 22): Völlig analog 20. Ausb.: 30 g (61% d. Th.) vom $Sdp._{0,7}$: 115—117°.

$C_{14}H_{22}O_2$ (222,32). Ber. C 75,63, H 9,98. Gef. C 75,59, H 9,93.

Messung der IR-Spektrogramme (Tab. II)

Die Messungen wurden in flüssiger Phase bei 20° mit dem Zweistrahl-Spektrographen von Perkin-Elmer (Mod. 21) unter Verwendung von NaCl-Küvetten und eines NaCl-Prismas durchgeführt.

Messung der Viskositäten (Tab. I)

Die Messungen der Viskositäten bei verschiedener Temperatur wurden mit dem Freifluß-Viskosimeter nach *H. Umstätter* durchgeführt, welches zur Aufrechterhaltung der jeweiligen Meßtemperatur mit einem bis auf ± 0,01° C konstanten Umlaufthermostaten verbunden war. Um mit möglichst kleinen Substanzmengen auszukommen, haben wir das Viskosimeter als Viskosimeter mit sogenanntem hängendem Niveau (Mikroverfahren) benutzt. Die Einmessung des Gerätes geschah durch Bestimmung der Auslaufzeit von destill. Wasser bei 20°, wobei die Zeit mit einer in 0,1 Sek. geteilten Stoppuhr bestimmt wurde. Aus den so erhaltenen Auslaufzeiten wurde die Viskosität durch Multiplikation mit der Gerätekonstanten erhalten. Bei kurzen Auslaufzeiten, d. h. großen Strömungsgeschwindigkeiten in der Meßkapillare, haben wir die *Hagenbach-Couette*sche-Korrektur berücksichtigt.

Über cis- und trans-α-Phenylzimtsäure[1]

Von

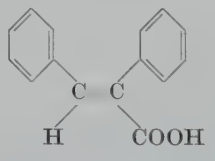
R. Riemschneider und H. Kampfer[2]

(Eingegangen am 20. April 1959)

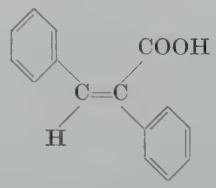
Es wird über die Stabilität der isomeren α-Phenylzimtsäurechloride bei der Umsetzung mit Glykolen und Äthylendiamin berichtet. cis-α-Phenylzimtsäure (cis-I) läßt sich aus dem Reaktionsprodukt der *Perkin*-Kondensation von Benzaldehyd mit Phenylessigsäure gewinnen.

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über die cis-trans-Asymmetrie[3] haben wir das Verhalten der α-Phenylzimtsäure-isomeren (I) bzw. der entsprechenden Säurechloride gegenüber Glykolen und Äthylendiamin untersucht, wobei die Gewinnung von Mono- und cis,trans-Bis-(α-phenylcinnamoyl)-derivaten im Vordergrund stand.

Zur Nomenklatur von I muß bemerkt werden, daß in der Literatur die Bezeichnung sowohl von „Zimtsäure" als auch von „Stilben" abgeleitet wird und damit „cis-α-Phenylzimtsäure" mit „trans-Stilben-α-carbonsäure" bzw. „trans-α-Phenylzimtsäure" mit „cis-Stilben-α-carbonsäure" identisch ist.



trans-α-Phenylzimtsäure
(trans-I)



cis-α-Phenylzimtsäure
(cis-I)

---

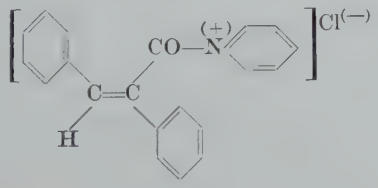
[1] 4. Mitt. der Reihe „Zur Frage der ‚cis-trans-Asymmetrie' organischer Verbindungen". 3. Mitt. vgl. Fußnote 3.

[2] Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

[3] *R. Riemschneider* und Mitarb., Mh. Chem. **88**, 1099 (1957) und früher.

Die Gewinnung von trans-I nach der in den Org. Syntheses[4] gegebenen Vorschrift bereitet keine Schwierigkeiten. Hinweise zur Darstellung des cis-Isomeren findet man zuerst bei *Bakunin*[5], der bei der Kondensation von Na-Phenylacetat mit Benzaldehyd in Acetanhydrid neben hauptsächlich trans-I wenig cis-I isolierte, oder bei *Stoermer*[6], der die trans-Form durch UV-Bestrahlung in die cis-Form umlagern konnte. Bei der Wiederholung der Versuche von *Stoermer* haben wir festgestellt, daß diese Methode bei größeren Ansätzen nur geringe Ausbeuten an cis-I liefert.

Die *Perkin*-Kondensation von Phenylessigsäure mit Benzaldehyd nach einer von der in den Org. Syntheses[4] etwas abweichenden Methode zeigt, daß trans- und cis-α-Phenylzimtsäure nebeneinander im Verhältnis 4:1 entstehen. Die Trennung der beiden Isomeren erfolgt auf Grund der höheren Acidität der cis-Form aus der Lösung der Na-Salze durch fraktionierte Fällung mit Essigsäure-HCl praktisch quantitativ. Damit war ein Verfahren zur Gewinnung größerer Mengen cis-I gegeben. Während die freien isomeren Säuren (I) als außerordentlich konfigurationsstabil bekannt sind[6], zeigen die Säurechloride bemerkenswerte Unterschiede. Das bei 47—48° schmelzende trans-Chlorid ist auf üblichem Wege — mit PCl_5 oder $SOCl_2$ — zugänglich. Dagegen entsteht aus cis-I mit PCl_5 in Petroläther bei 35° ein amorphes rötliches Produkt, das nicht die Eigenschaften eines Säurechlorids besitzt, und mit $SOCl_2$ bei 35° ausschließlich trans-α-Phenylzimtsäurechlorid. Erst die Umsetzung von cis-I mit $SOCl_2$ bei Raumtemperatur im Dunkeln führte zu reinem cis-α-Phenylzimtsäurechlorid vom Schmp. 61°. Die Labilität des cis-Chlorids zeigt sich ferner am Schmelzpunkt — das trans-Chlorid schmilzt ohne Zersetzung, das cis-Chlorid unter Rotfärbung und HCl-Entwicklung — und am Verhalten bei der alkalischen Verseifung. Während das cis-Säurechlorid mit NaOH bei 50—60° zu cis-I verseift wird, entsteht mit Wasser — Pyridin bei Raumtemperatur augenblicklich und quantitativ trans-I. Diese Umlagerung wird vermutlich durch die primäre Bildung des Acyl-pyridinium-salzes (II) ausgelöst.



II

[4] Org. Syntheses **33**, 70 (1953).
[5] *M. Bakunin*, Gazz. chim. ital. **31**, II, 77 (1901).
[6] *R. Stoermer* und Mitarb., Ann. Chem. **409**, 15 (1915).

Die Veresterung von I und der Säurechloride haben wir an Äthylen- und 1,3-Propylenglykol geprüft. Die trans,trans-Diester der Glykole wurden in guten Ausbeuten aus 1 Mol des Glykols und 2 Mol trans-α-Phenylzimtsäurechlorid in Benzol — Pyridin dargestellt. Versuche ohne Pyridin oder mit der freien trans-Säure bei höherer Temperatur verliefen unbefriedigend. Die beiden trans-Monoester wurden ebenfalls in Benzol-Pyridin gewonnen, wobei allerdings bei Anwendung eines geringeren als des dreifachen Überschusses an Glykol noch nennenswerte Mengen an trans,trans-Diestern entstanden.

Bei Versuchen zur Darstellung von cis-α-Phenylzimtsäureestern der beiden Glykole verbot die Umlagerungsfreudigkeit von cis-α-Phenylzimtsäurechlorid in Gegenwart von Pyridin die Anwendung dieses Veresterungskatalysators. Außerdem wird das cis-Säurechlorid auch in Lösung oberhalb 60° zersetzt. Die Umsetzung des cis-Chlorids mit Äthylenglykol bei 50—55° lieferte in 16 Stdn. 20—25% an trans-Estern und ölige Esterfraktionen, die, nach dem Ergebnis der Verseifung, cis-konfigurierte Ester enthielten. Nur die Reaktion des cis-Säurechlorids mit dem trans-Monoester des Propylenglykols bei 50—55° brachte einen greifbaren Erfolg in der Isolierung eines nicht ganz rein zu erhaltenden Diesters vom Schmp. 71—72°, der mit dem entsprechenden trans,trans-Diester nicht identisch war.

Die Übertragung der vorstehenden Ergebnisse auf die Umsetzung der isomeren Säurechloride mit Dihydroxy-pivalinsäure[3] führte zur Gewinnung von Bis-(trans-α-phenylcinnamoyloxy)-pivalinsäure.

Im Gegensatz zu obigen Veresterungen mit cis-α-Phenylzimtsäurechlorid verlaufen die Reaktionen mit primären Aminen ohne Umlagerung. Wir haben aus den beiden isomeren Säurechloriden mit Äthylendiamin in Benzol oder Chloroform das entsprechende trans,trans- (Schmp. 201°) und cis,cis-Diamid (Schmp. 281—282°) erhalten. Bei Anwendung eines hohen Äthylendiamin-überschusses ließ sich mit dem trans-Chlorid ein kristallines Pulver vom Schmp. 120—125° isolieren, das als trans-α-Phenylzimtsäure-(β-aminoäthylamid) anzusehen ist, wie sich aus seiner Überführung in sein Pikrat und in das trans,trans-Diamid ergab. Aus dem trans-Monoamid konnte mit cis-α-Phenylzimtsäurechlorid ein drittes Diamid dieser Reihe erhalten werden, das nach Darstellungsweise und Schmp. (163,5—164,5°) das cis,trans-Diamid sein dürfte.

Die Untersuchungen an cis,trans-konfigurierten Amiden werden fortgesetzt.

Experimenteller Teil

trans-α-Phenylzimtsäure (cis-Stilben-α-carbonsäure; trans-I)

140 g Phenylessigsäure werden mit 130 ccm frisch destill. Benzaldehyd und 120 ccm Triäthylamin in 230 ccm Acetanhydrid 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Durch folgende Wasserdampfdestillation wird das Säure-

anhydrid hydrolysiert und der nicht umgesetzte Benzaldehyd abgetrieben. Die durch vorsichtige Zugabe von Soda alkalisierte Lösung wird zur Beseitigung von Triäthylamin mit Äther extrahiert. In die wäßrige Phase wird zur Entfernung des Äthers kurz Wasserdampf eingeleitet. Bei tropfenweisem Zusatz von 50proz. Essigsäure bis zur sauren Reaktion fällt nur trans-I in fast reiner Form aus. Der Niederschlag wird zweimal aus Eisessig umkristallisiert: 120—140 g vom Schmp. 175—176° (Lit.[4]: Schmp. 172—173°).

cis-α-Phenylzimtsäure (trans-Stilben-α-carbonsäure; cis-I)

Die im vorstehenden Versuch von trans-I befreite essigsaure Lösung wird im Vak. eingeengt und stark mit konz. HCl angesäuert, worauf cis-I in öliger Form ausfällt. Das Gemisch wird nach dem Anreiben 1—2 Stdn. stehen gelassen; die gebildeten Kristalle werden zweimal aus Essigsäure unter Zusatz von Wasser umkristallisiert: 30—38 g vom Schmp. 141° (Lit.[6]: Schmp. 137—138°).

trans-α-Phenylzimtsäurechlorid

5 g trans-I werden mit 100 ccm Benzol und 10 ccm $SOCl_2$ 2 Tage bei Zimmertemp. stehen gelassen. Danach wird im Vak. bis zu 35° eingedampft und das verbleibende Öl aus Petroläther umkristallisiert: 4—4,3 g farbloser Nadeln vom Schmp. 47—48°. Eine Probe des Säurechlorids gibt in Benzol mit Anilin trans-α-Phenylzimtsäureanilid vom Schmp. 140° (Lit.[6]: Schmp. 141°).

cis-α-Phenylzimtsäurechlorid

5 g cis-I werden in 100 ccm Benzol mit 20 g über Leinöl destill. $SOCl_2$ 2 Tage im Dunkeln bei Raumtemp. stehen gelassen. Die Aufarbeitung erfolgt wie vorstehend beschrieben: 5,2 g farbloser Würfel vom Schmp. 61°. Eine Probe des cis-Chlorids gibt in Benzol mit Anilin cis-α-Phenylzimtsäureanilid vom Schmp. 175—177° (Lit.[6]: Schmp. 178°).

a) *Verseifung mit NaOH*: 0,5 g des cis-Säurechlorids werden mit 3 ccm 2 n-methanol. NaOH 1 Stde. auf 50—60° erwärmt. Nach Verdünnung mit Wasser wird mit Essigsäure angesäuert, wobei kein Niederschlag entsteht. Bei Zugabe von konz. HCl fallen 0,4 g cis-I vom Schmp. 137—138°.

b) *Verseifung mit Wasser—Pyridin*: 1 g des cis-Säurechlorids wird in 2 ccm Pyridin gelöst und dann mit 5 ccm Wasser versetzt. Durch Ansäuern mit Essigsäure werden 0,9 g trans-I vom Schmp. 172° gefällt.

Äthylen-1,2-bis-(trans-α-phenylcinnamat)

a) 0,4 g Äthylenglykol werden in 3 ccm absol. Pyridin gelöst und unter Eiskühlung zu 4 g trans-α-Phenylzimtsäurechlorid in 8 ccm Benzol getropft. Nach halbstündigem Stehen bei Raumtemp. wird der Niederschlag abgesaugt und aus Aceton—Methanol umkristallisiert: 2,4 g vom Schmp. 143°.

b) 2 g trans-α-Phenylzimtsäurechlorid werden in 10 ccm Benzol mit 2 g trans-α-Phenylzimtsäure-β-hydroxyäthylester und 2 ccm absol. Pyridin versetzt. Nach 1stdg. Stehen wird der entstandene Niederschlag aus Aceton-Methanol umkristallisiert: 2,9 g vom Schmp. 143°.

$C_{32}H_{26}O_4$ (474,53). Ber. C 80,95 H 5,52. Gef. C 81,30, H 5,84.

trans-α-Phenylzimtsäure-β-hydroxyäthylester

8 g trans-α-Phenylzimtsäurechlorid in 10 ccm Benzol werden zu 6 g Äthylenglykol in 10 ccm absol. Pyridin getropft und 1 Stde. stehen gelassen.

Die Benzollösung wird mit Wasser, HCl und Sodalösung gewaschen und eingedampft. Der Rückstand wird aus Methanol unter Zusatz von wenig Aceton umkristallisiert: 6 g vom Schmp. 98—99°.

$C_{17}H_{16}O_3$ (268,30). Ber. C 76,09, H 6,01. Gef. C 76,58, H 6,48.

Propylen-1,3-bis-(trans-α-phenylcinnamat)

a) 5 g trans-α-Phenylzimtsäurechlorid in 15 ccm Benzol geben unter Eiskühlung mit 0,75 g Propandiol-(1.3) in 2 ccm Pyridin durch 1stdg. Stehen und Aufarbeitung wie vorstehend 3,7 g würfelförmiger Kristalle vom Schmp. 108—109°.

b) 0,4 g trans-α-Phenylzimtsäure-γ-hydroxypropylester liefern mit 0,5 g trans-α-Phenylzimtsäurechlorid in 2 ccm Benzol und 0,2 ccm Pyridin in 1 Stde. 0,6 g vom Schmp. 108—109°.

$C_{33}H_{28}O_4$ (488,55). Ber. C 81,11, H 5,78. Gef. C 81,11, H 6,12.

trans-α-Phenylzimtsäure-γ-hydroxypropylester

Aus 12 g Propandiol-(1,3) in 18 ccm absol. Pyridin werden mit 12 g trans-α-Phenylzimtsäurechlorid in 15 ccm Benzol durch 1stdg. Stehen und Kristallisation des öligen Reaktionsprodukts aus Essigester-Petroläther und Methanol 8,7 g vom Schmp. 84,5—85,5° erhalten.

$C_{18}H_{18}O_3$ (282,32). Ber. C 76,58, H 6,42. Gef. C 77,51, H 6,93.

Die Mutterlaugen lieferten beim Einengen noch 0,8 g an trans,trans-Diester vom Schmp. 105—106°.

Umsetzung von cis-α-Phenylzimtsäurechlorid mit trans-α-Phenylzimtsäure-γ-hydroxypropylester

3 g cis-α-Phenylzimtsäurechlorid wurden mit 3,5 g trans-α-Phenylzimtsäure-γ-hydroxypropylester fein verrieben und 7 Stdn. auf 50° erwärmt. Die klare Schmelze wurde in Äther-Chloroform aufgenommen und mit Sodalösung gewaschen. Das aus der organischen Phase als Eindampfrückstand verbliebene und nach 14 Tagen teilweise verfestigte Öl ergab aus Äther-Petroläther 3,5 g Kristalle vom Schmp. 67—69°. Diese wurden mehrfach aus Methanol-Petroläther fraktioniert, wobei schließlich 0,8 g Propylen-1,3-bis-(trans-α-phenylcinnamat) vom Schmp. und Misch-Schmp. 106—108° isoliert wurden. Der Rückstand der vereinigten Mutterlaugen wurde erst aus Äther-Petroläther und dann aus Methanol unter Zusatz von wenig Petroläther fraktioniert kristallisiert: 0,2 g eines Diesters vom Schmp. 71—72°.

Bis-(trans-α-phenylcinnamoyloxy)-pivalinsäure

1,1 g Dihydroxypivalinsäure[3] werden mit 4 g trans-α-Phenylzimtsäurechlorid 6 Stdn. auf 70° und 15 Min. auf 100° erwärmt. Die Schmelze wird mit Äther extrahiert und der konzentrierte Auszug mit Petroläther bis zur Trübung versetzt. Die durch mehrtägiges Stehen im Kühlschrank sich abscheidenden Kristalle werden zweimal aus Essigester-Ligroin umkristallisiert: 1,6 g vom Schmp. 149—150°.

$C_{35}H_{30}O_6$ (546,59). Ber. C 76,90, H 5,54. Gef. C 76,55, H 5,55.

Aus den Essigester-Ligroin-Mutterlaugen werden 1,8 g eines zähen, nicht kristallisierenden Öls und aus der Äther-Petroläther-Mutterlauge 1 g trans-I vom Schmp. 172° isoliert.

Äthylen-1,2-bis-(trans-α-phenylzimtsäureamid)

2,4 g trans-α-Phenylzimtsäurechlorid werden in 10 ccm absol. Ligroin gelöst und tropfenweise mit 0,3 g Äthylendiaminhydrat in 5 ccm Benzol versetzt. Nach 1stdg. Stehen bei Raumtemp. wird der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert: Nadeln vom Schmp. 201°.

$C_{32}H_{28}N_2O_2$ (472,54). Ber. N 5,93. Gef. N 5,85.

trans-α-Phenylzimtsäure-(β-aminoäthylamid)

3 g trans-α-Phenylzimtsäurechlorid in 70 ccm Chloroform werden im Verlaufe von 3 Stdn. unter Rühren zu 8 g Äthylendiaminhydrat in 30 ccm Chloroform getropft. Chloroform und überschüssiges Diamin werden im Vak. abgezogen. Der Rückstand wird aus Methanol fraktioniert kristallisiert, wodurch 0,8 g des trans,trans-Diamids vom Schmp. 190° erhalten werden. Die vereinigten Filtrate liefern nach dem Eindampfen aus wenig Methanol ein kristallines Pulver (1,5 g) vom Schmp. 120—125°.

Das Monoamid löst sich in Wasser. Die wäßrige Lösung zeigt pH 8—9.

Eine Probe des Monoamids liefert mit Pikrinsäure in Benzol das *Pikrat* vom Schmp. 193,5—195° (aus Methanol).

$C_{23}H_{21}N_5O_8$ (495,39). Ber. N 14,1. Gef. N 13,8.

0,3 g des Monoamids geben mit 0,3 g trans-α-Phenylzimtsäurechlorid in Chloroform 0,5 g des entsprechenden *Diamids* vom Schmp. 200°.

Äthylen-1,2-bis-(cis-α-phenylzimtsäureamid)

1 g cis-α-Phenylzimtsäureamid wird mit 0,2 g Äthylendiaminhydrat in 20 ccm Chloroform 2 Stdn. stehen gelassen. Der Niederschlag wird mit Chloroform und Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert: 0,5 g vom Schmp. 281—282°.

$C_{32}H_{28}N_2O_2$ (472,54). Ber. N 5,93. Gef. N 5,85.

Äthylen-1,2-cis,trans-bis-(α-phenylzimtsäureamid)

0,6 g des trans-Monoamids werden mit 0,5 g cis-α-Phenylzimtsäurechlorid in Chloroform 30 Min. auf 50° erwärmt. Nach Filtration des nicht umgesetzten Monoamids (0,2 g) wird das Lösungsmittel im Vak. abgezogen. Das erhaltene Öl kristallisiert nach dem Verreiben mit Petroläther in ein paar Tagen. Durch Umkristallisieren aus Methanol werden 0,3 g Nadeln erhalten, die nach dem Trocknen über P_2O_5 bei 163,5—164,5° schmelzen.

$C_{32}H_{28}N_2O_2$ (472,54). Ber. N 5,93. Gef. N 5,8.

1,2,3,4-Tetramethyl-1,2-dihalo-cyclobutene

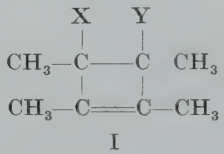
Von

R. Riemschneider und **U. Becker**[1]

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 11. Juni 1959)

Im Rahmen unserer Untersuchungen über das reaktive Verhalten von Mono- und Dichloracetylen gegen sich selbst[2] und andere Alkine in Gegenwart von Katalysatoren und Chlorierungsmitteln sowie auch für unsere Versuche der Synthese von halogenhaltigen Vier- und Sechsringverbindungen[3] interessierte uns die von russischen Autoren[4] beschriebene SO_2Cl_2-Einwirkung auf Butin-(2). Bei dieser über Radikalketten verlaufenden Reaktion entstehen: 1,2,3,4-Tetramethyl-1,2-dichlor-cyclobuten (I a), *trans*-2,3-Dichlor-buten-(2) und in großen Mengen polymere Produkte. I a bot sich zunächst selbst als ein reaktionsfreudiger Ausgangsstoff an: Durch Einwirkung von NaJ auf I a in Aceton erhielten



I

a: X = Cl, Y = Cl b: X = J, Y = J c: X = Cl, Y = F d: X = Br, Y = Br

wir das Dijod-Analoge I b vom Schmp. 80—82°. Der Austausch von einem Cl gegen F gelang durch SbF_3- + SbF_5-Behandlung von I a : I c. Die Difluorverbindung ließ sich nicht herstellen. Die Dibromverbindung

[1] Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

[2] *R. Riemschneider* und *K. Brendel*, unveröffentlicht.

[3] Wie z. B. auch der Synthese von Hexahalocyclohexanen aus *cis*-Dihaloäthylenen.

[4] *I. Smirnow* und *A. Samkow*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR. **1952**, 870. Vgl. auch *R. Criegee* und *G. Louis*, Chem. Ber. **90**, 417 (1957).

Id vom Schmp. 63° konnte aus Ia über die Diole mit HBr erhalten werden. Chlorierung von Ia unter milden Bedingungen führte zu einem wachsartigen Reaktionsprodukt, aus dem sich durch Vakuumsublimation und Kristallisation ein Tetrachlorid vom Schmp. 162° abtrennen ließ. Die Analogie der Konstitution von Ia—d ergibt sich aus den IR-Spektren. In dem bei 162° schmelzenden Ia-Chlorierungsprodukt sowie auch in anderen Ia-Chlorierungsprodukten fehlt die Doppelbindungsbande von Ia—d.

Experimenteller Teil

Herstellung der 1,2,3,4-Tetramethyl-1,2-dihalo-cyclobutene (I a—d)

a) *Dichlorverbindung* (I a): I a vom Schmp. 56° erhielten wir nach *Smirnow* und *Samkow*[4] in 17% Ausbeute. Es ist nicht möglich, durch Änderung der Versuchsbedingungen die zu polymeren Produkten führende Hauptreaktion hintanzuhalten, da nur ein kleiner Teil des aus $CH_3\ CCl{=}C\ CH_3$ und Butin-(2) gebildeten Radikals $CH_3{-}C{=}C\ {-}C{=}C{-}CH_3$ sterisch so günstig liegen

$$\begin{matrix} & | & | & | & \cdot \\ & Cl & CH_3 & CH_3 & \end{matrix}$$

wird, daß daraus ein cyclisches Radikal mit einer Doppelbindung entsteht, aus dem sich durch Cl-Anlagerung dann I a bildet. Das auf Grund dieser Radikalkettenreaktion zu erwartende *trans*-2,3-Dichlorbuten-(2), n_D^{20} 1,4583, ließ sich nachweisen.

Das *I a-Chlorierungsprodukt* vom Schmp. 162° ist sehr zersetzlich.

$C_8H_{12}Cl_4$ (249,9). Ber. C 38,43, H 4,80, Cl 56,76.
Gef. C 38,22, H 4,90, Cl 55,99.

b) *Dijodverbindung* (I b): 2 g I a und 10 g Natriumjodid wurden in 90 ml reinstem Aceton vier Wochen bei — 5° aufbewahrt. Der nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde wegen seiner Instabilität aus Aceton bei möglichst tiefer Temperatur umkristallisiert: 0,3 g I b vom Schmp. 80—82°.

$C_8H_{12}J_2$ (216,8). Ber. J 70,11. Gef. 70,01.

c) *Chlorfluorverbindung* (I c): In der früher für partiell fluorierte Hexachlorcyclopentadiene beschriebenen Weise[5] wurde aus I a und $SbF_3 + SbF_5$ I c vom Schmp. 20—24° erhalten.

$C_8H_{12}FCl$ (162,6). Ber. Cl 21,81, F 11,68. Gef. Cl 21,77, F 11,43.

d) *Dibromverbindung* (I d): Die nach *Smirnow* bzw. *Criegee* und Mitarbeiter[4] aus I a erhaltenen Diole lieferten bei der Behandlung mit HBr ein Reaktionsprodukt, aus dem sich nach kurzem Stehen mit Petroläther bei — 50° I d abtrennen ließ, das nach Umkristallisieren bei 63° schmolz.

$C_8H_{12}Br_2$ (268,0). Ber. C 35,86, H 4,53, Br 59,63.
Gef. C 35,88, H 4,50, Br 59,77.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Förderung der vorliegenden Arbeit an dieser Stelle bestens gedankt.

[5] *R. Riemschneider, A. Kühnl* und *W. Peyer*, Mh. Chem. **86**, 884 (1955) und Mitt. Physiolog. chem. Inst. Berlin R 11, Okt. 1947; C. A. **49**, 8216 g.

Studien zum biologischen Aufbau der Seitenkette von Phenylpropanen

Von

K. Kratzl*, W. Kisser, A. Graf und **G. Hofbauer**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

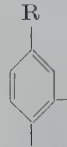
(Eingegangen am 26. Mai 1959)

Durch Autoradiographie, Extraktions- und Abbauversuche wurde an Vanillinderivaten die Notwendigkeit einer freien phenolischen Hydroxylgruppe für den Einbau in die Kambiumzone der Fichte nachgewiesen. Die Oxydationsstufe des kernnahen C-Atoms ist nicht von entscheidender Bedeutung.

Durch Verabreichung von Methyl-^{14}C-kreosol und Äthanolyse des gebildeten ligninartigen Körpers konnte Vanilloylacetyl [3-(OCH_3)-4-(OH)-$C_6H_3{}^{14}COCOCH_3$] isoliert und die Markierungsstelle lokalisiert werden. Aus demselben Produkt wurde nach Sulfitierung eine Sulfosäure erhalten, die bei anaerober alkalischer Hydrolyse aktives Vanillin und inaktiven Acetaldehyd lieferte. Der oxydative Abbau ergab eine hohe Ausbeute an aktivem Vanillin.

Durch diese Versuche wurde erstmalig die Fähigkeit der verholzenden Pflanze (Fichte) bewiesen, aus einem an sich unphysiologischen aromatischen C_7-(C_6-C_1)-Körper den C_9-(C_6-C_3)-Körper aufzubauen. Dieser Aufbau findet im Vergleich zur Umwandlung eines gegebenen C_9-Körpers (z. B. Coniferin) nur in sehr geringem Maße statt.

Die schon früher hergestellten Verbindungen[1]



	A (X = H)	B (X = CH_3)
R =	Kreosol ($^{14}CH_3$)	Homoveratrol ($^{14}CH_3$)
R =	Vanillylalkohol ($^{14}CH_2OH$)	Veratrylalkohol ($^{14}CH_2OH$)
R =	Vanillin (^{14}CHO)	Veratrumaldehyd (^{14}CHO)
R =	Vanillinsäure ($^{14}COOH$)	Veratrumsäure ($^{14}COOH$)

* Herrn Prof. *F. F. Nord* (Fordham University, New York) zum 70. Geburtstag gewidmet.

[1] *K. Kratzl, G. Billek, A. Graf* und *W. Schweers*, Mh. Chem. **87**, 60 (1956).

wurden durch Infusion[2] zweijährigen Fichtenästchen verabreicht. Nach Extraktion (e) war nur bei der Gruppe B, wie die Abb. 1 und 2 zeigen, die Aktivität durch Extraktion entfernbar. Die freie phenolische Hydroxylgruppe ist für die Fixierung der Substanzen verantwortlich, da sie nach Wegnahme eines Wasserstoffes zur Bildung von mesomeren Radikalen oder Kryptoionen[3] notwendig ist.

Bemerkenswert ist, daß der Oxydationszustand am markierten C-Atom zunächst, rein qualitativ, kein unterschiedliches Verhalten bewirkt. Da wahrscheinlich Peroxydasen in den Cambiumzellen vorhanden sind,

Abb. 1

Abb. 2

Abb. 1. Gruppe A: Infusion von Vanillin-(carbonyl-^{14}C). (e = extrahiert)
Abb. 2. Gruppe B: Infusion von Veratrumaldehyd-carbonyl-^{14}C). (e = extrahiert)

kann dieses Verhalten mit der *in vivo*-Bildung der biologisch geeigneten Oxydationsstufe gedeutet werden. *H. Booth* und *B. L. Saunders*[4] haben eine biologische Oxydation der Methylgruppe zur Carbinol- und Carboxylgruppe bewiesen.

Ob sich aus diesen Verbindungen Lignin bildet, kann nur nach quantitativer Untersuchung der Ligninkriterien[5] ausgesagt werden. Jedenfalls ist zum Nachweis des Aufbaues einer Phenylpropanseitenkette die

[2] *K. Kratzl* und *H. Faigle*, Mh. Chem. **89**, 708 (1958).

[3] *K. Freudenberg*, *H. Reznik*, *W. Fuchs* und *M. Reichert*, Naturwiss. **42**, 29 (1955); *K. Freudenberg*, IV. Internat. Biochem. Kongr., Wien 1958; *E. Adler*, ebenda.

[4] *H. Booth* und *B. C. Saunders*, J. Chem. Soc. [London] **1956**, 940.

[5] *K. Kratzl* und *G. Billek*, Holzforschung **10**, 161 (1956), Tappi **40**, 269 (1957).

Isolierung eines definierten isotopenkonstanten C_6-C_3-Abbauproduktes notwendig, an dem auch die C-Folge bestimmt werden muß.

Diese Forderung erfüllt für einen gewissen, allerdings kleinen Teil des Ligninmoleküls die Äthanolyse[6], die nach $FeCl_3$-Oxydation zu Vanilloylacetyl führt, dessen Reinigung und C-Folgebestimmung ausgearbeitet wurden[7].

Das aktive Holz wird mit 3proz. äthanol. HCl behandelt und daraus das Diketon als Nickelsalz des Dioxims isoliert und gereinigt. Wegen der gegenüber Coniferin sehr geringen Aktivität des Diketons bei den Verbindungen A (Tab. 1 und 2) konnte zunächst keine Isotopenkonstanz erreicht werden. Qualitativ deuten aber schon diese Versuche darauf hin, daß alle Verbindungen, allerdings in geringem Maße, in der für Lignin charakteristischen Weise eingebaut werden.

Tabelle 1

Substanz	Holz g	*Hibberts* distillable oil		% der einges. Aktivität
		mg	Zerf./min	
Kreosol	6,09	80,1	7160	0,015
Vanillylalkohol	5,03	115,7	2730	0,010
Vanillin	4,93	89,2	6240	0,014
Vanillinsäure	3,24	41,0	15550	0,099

Tabelle 2

	Nickelsalz I			Nickelsalz II		
	mg	spez. Akt. dpm/mg	Gesamtakt. dpm	mg	spez. Akt. dpm/mg	Gesamtakt. dpm
Kreosol	17,4	366	6380	8,9	153	1360
Vanillylalkohol	23,9	76	1820	6,4	89	570
Vanillin	26,8	83	2175	7,4	156	1150
Coniferin	52,6	398	20930	35,6	355	12640

Um zu isotopenkonstanten Produkten zu kommen, wurde ein Kreosol, da es den (rein chemisch gesehen) reaktionsträgsten Substituenten besitzt, mit besonders hoher Aktivität hergestellt ($1{,}76 \cdot 10^6$ dpm/mg) und davon 60,8 mg entsprechend einer Gesamtaktivität von $10{,}8 \cdot 10^7$ dpm infundiert. Die Autoradiogramme der extrahierten Ästchen zeigten wiederum eine deutliche Fixierung der Aktivität. Das nach Extraktion und Trocknung feingemahlene Holz (19,04 g) wurde äthanolysiert und wie beschrieben[7] auf Vanilloylacetyl aufgearbeitet. Das hieraus erhaltene Nickelsalz wurde mit 12 n H_2SO_4 zersetzt, das Diketon mit Äther

[6] *A. B. Cramer, M. J. Hunter* und *H. Hibbert*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 509 (1939).

[7] *K. Kratzl, G. Billek, E. Klein* und *K. Buchtela*, Mh. Chem. **88**, 721 (1957).

extrahiert und erneut gefällt. Diese Operation wurde noch zweimal bis zur Aktivitätskonstanz des Nickelsalzes wiederholt. Tab. 3 gibt die Ausbeuten und spezifischen Aktivitäten der einzelnen Nickelsalzfraktionen wieder:

Tabelle 3

	Ausbeute mg	spez. Akt. dpm/mg	dpm/mMol Diketon
Nickelsalz I	336	1860	$4{,}70 \cdot 10^5$
Nickelsalz II	161	1413	$3{,}57 \cdot 10^5$
Nickelsalz III	105	1058	$2{,}67 \cdot 10^5$
Nickelsalz IV	75	1002	$2{,}53 \cdot 10^5$

Zum Nachweis, daß keine „Verschmierung" die Ursache der Aktivität im Ni-Salz sein kann, wurde[8] aus dem Kreosol mit Pilzenzym gemäß der *Freudenberg*schen Methodik[9] ein DHP hergestellt. Es liefert natürlich bei der Äthanolyse keine *Hibbert*schen Körper. Ein analoges hochaktives DHP im Gemisch mit inaktivem Fichtenholz äthanolysiert, gab weitgehend inaktives Vanilloylacetyl.

Weiters wurden Mitreißversuche gemacht[10]. 2% eines besonders hochaktiven Vanillins mit 10^6 dpm/mg wurden inaktivem Diketon zugesetzt und die Nickelsalzfällungen und -spaltungen analog durchgeführt. (Die Aktivität des Vanillins durch Oxydation aus dem biologischen Versuch der Kreosolinfusion war viel geringer, nur $15{,}7 \cdot 10^4$ dpm/mg.) Im Blindversuch sanken die 1063 dpm/mg der ersten Fällung auf 15,6 nach der vierten und 10,2 nach der fünften Fällung. Nur 0,04% des Vanillins waren dann im Ni-Salz des Diketonoxims nachweisbar. Entgegen diesem außerordentlich starken Abfall des mitgerissenen Vanillins sanken im biologischen Versuch mit dem Kreosol (Infusion) die dpm/mg nur auf 55%. Verunreinigungen durch mitgefälltes Vanillin können deshalb weitgehend ausgeschlossen werden.

Zur Lokalisierung der Aktivität wurde das Diketon mittels KJO_4 zu Vanillinsäure und Essigsäure aufgespalten[7]. Die Essigsäure wurde als p-Bromphenacylester gefällt. Die Vanillinsäure wurde auf Aluminiumplättchen aufsublimiert und gelangte so zur Messung.

Tabelle 4

Essigsäure	*Vanillinsäure*
Plättchen 1: 280 Imp./20 Min.	Plättchen 1: 1360 dpm/mg
Plättchen 2: 269 Imp./20 Min.	Plättchen 2: 1250 dpm/mg
Blindwertmittel: 272 Imp./20 Min.	Plättchen 3: 1440 dpm/mg
	Plättchen 4: 1290 dpm/mg

[8] Diese Versuche verdanken wir Herrn Dr. *K. Buchtela*, Dissertation Universität Wien 1957.

[9] *K. Buchtela*, Dissertation Universität Wien 1957.

[10] Herrn Dr. *G. Billek* danken wir für diesen Versuch.

Bei der Essigsäure liegt die Zahl der Impulse innerhalb der Blindwertschwankung. Die Aktivität der Substanz ist daher, wenn überhaupt vorhanden, nur äußerst gering.

Die ziemlich starke Streuung der Vanillinsäurewerte läßt sich bei der angewandten Meßmethodik nicht vermeiden. Die aus den Werten berechnete mittlere molare Aktivität beträgt 224 000 dpm/mMol in relativ guter Übereinstimmung mit dem Nickelsalz (253 000 dpm/mMol).

Der bei der Äthanolyse hinterbliebene „Holzrückstand" wurde zur Aktivitätsbestimmung der Naßoxydation unterworfen. Seine spez. Aktivität betrug 5717 dpm/mg, das entspricht einer Gesamtaktivität von $55{,}0 \cdot 10^6$ dpm oder 51% (!) der eingesetzten Aktivität.

Der „Holzrückstand" wurde nun weiters nach *K. Freudenberg, W. Lautsch* und *K. Engler*[11] oxydativ zu Vanillin abgebaut, welches als m-Nitrobenzhydrazon (mNBH) gefällt wurde. Das erhaltene mNBH wurde zur Reinigung mit $HgCl_2$ gespalten[12], das Vanillin mit Äther extrahiert und erneut gefällt. Die Aktivitätsmessung ergab:

Aktivität in dpm/mg mNBH: 7605
Aktivität in dpm/mMol: $2{,}496 \cdot 10^6$
Aktivität in dpm/mg Vanillin: 15 760

Aus den gefundenen molaren Aktivitäten lassen sich nun die sogenannten Verdünnungsgrade berechnen[13]. Diese sind als Quotient der molaren Aktivität des eingesetzten Kreosols und der molaren Aktivität der isolierten Abbausubstanz definiert. Sie betragen für Vanilloylacetyl und Vanillin:

Vanilloylacetyl: 975
Vanillin: 98,9

Diese Verdünnungsgrade hängen aber noch wesentlich vom Verhältnis der eingesetzten Gesamtaktivität zur verwendeten Holzmenge ab. Sie stellen daher kein absolutes Maß für den Einbau einer markierten Verbindung in die Pflanze dar. Wohl aber kann man die Verdünnungsgrade verschiedener Abbauprodukte ein und desselben Versuchs miteinander vergleichen. Bildet man den Quotienten

$$\frac{\text{Verdünnungsgrad des Vanilloylacetyls}}{\text{Verdünnungsgrad des Vanillins}} = 9{,}85,$$

so sieht man, daß das Kreosol nur zu rund einem Zehntel in den äthanolysierbaren Ligninanteil (C_6-C_3-Körper) eingebaut wurde, im Vergleich zu jenem Teil, der durch oxydativen Abbau als Vanillin erfaßt

[11] *K. Freudenberg, W. Lautsch* und *K. Engler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 167 (1940); *W. Lautsch*, Cellulosechem. **19**, 69 (1941).

[12] *H. Silbernagel*, Mh. Chem. **86**, 256 (1955).

[13] *S. A. Brown* und *A. C. Neish*, Canad. J. Biochem. Physiol. **32**, 170 (1954); **33**, 948 (1955); Nature [London] **175**, 688 (1955).

wird. Zum Vergleich seien die analogen Werte, die bei einer Infusion von markiertem Coniferin-(3-^{14}C) erhalten wurden, angegeben[2]:

Verdünnungsgrad des Vanilloylacetyls: 1223
Verdünnungsgrad des Vanillins: 1386

Der Quotient beider beträgt 0,88, liegt also nahe an 1. Der Einbau in den äthanolysierbaren Ligninanteil erfolgte hier in weitaus größerem Umfang als beim Kreosol, was nicht verwunderlich ist, da im Coniferin die C_3-Seitenkette bereits vorgebildet ist.

Sulfitierung und alkalische Hydrolyse

Als weiteres Ligninkriterium[5] wurde die Sulfitierung zur Ligninsulfosäure und deren anaerobe alkalische Spaltung zu Vanillin und Acetaldehyd herangezogen[14].

20 mg eines Kreosols von $1.67 \cdot 10^6$ dpm/mg wurden zehn zweijährigen Fichtenästchen wie beschrieben[2] infundiert. Der Sulfitaufschluß[14] ergab einen „Zellstoff" mit einer Aktivität von 241 und 205 dpm/mg, während das Holzpulver 688 dpm/mg zeigte. Die anaerobe alkalische Hydrolyse mit 19,65% NaOH (N_2) ergab 0,55% Acetaldehyd und 1,73 und 1,83% an Vanillin (bez. auf Holzeinwaage). Der Acetaldehyd war vollkommen inaktiv, das Vanillin hatte 385 bzw. 365 dpm/mg, somit $5{,}8 \cdot 10^4$ dpm/mMol.

Diskussion

Man muß daher annehmen, daß das Kreosol zum großen Teil in der Pflanze in einen polymeren, nicht extrahierbaren Körper übergegangen ist, der bei oxydativem Abbau Vanillin liefert. *H. Richtzenhain*[15] konnte zeigen, daß aus Kreosol mit dehydrierenden Fermenten niedermolekulare Stoffe gebildet werden, die bei der Oxydation Vanillin ergeben müßten, z. B. Stilbene etc.

Das wichtigste Resultat ist aber der in geringem Umfang nachgewiesene Aufbau der Seitenkette. *S. A. Brown* und *A. C. Neish*[16] diskutieren in einer ausführlichen Arbeit die Möglichkeit des Aufbaus der C_3-Seitenkette. Es wurden allerdings bisher nur Vanillin bzw. andere aromatische Abbaualdehyde isoliert, so daß die Diskussion zum Aufbau der Seitenkette des Lignins zunächst mehr theoretischen Charakter trägt. In ausgezeichneten Versuchen haben sie bei Shikimisäure den Einbau in Lignin (Vanillinabbau)[13] festgestellt. Diese Ergebnisse wurden durch die Arbeiten der Gruppe *F. F. Nord* und *W. J. Schubert*[17] durch Lokali-

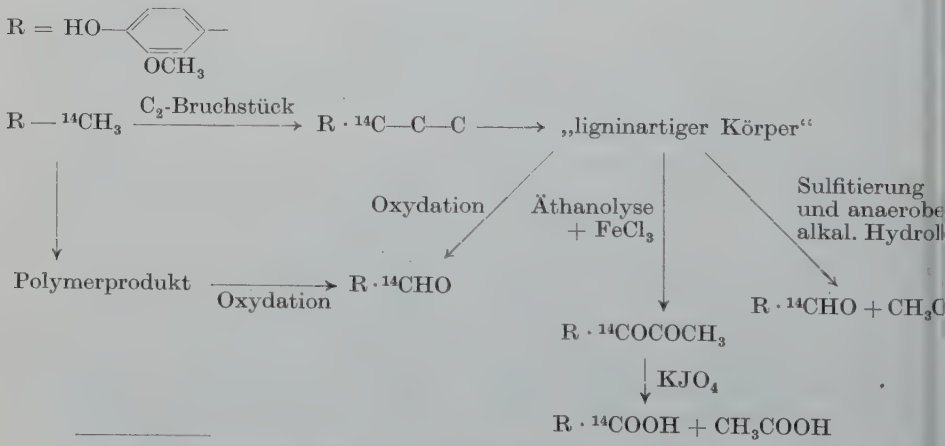
[14] *K. Kratzl* und *G. Hofbauer*, Mh. Chem. **87**, 617 (1956); **89**, 96 (1958).
[15] *H. Richtzenhain*, Chem. Ber. **82**, 447 (1949).
[16] *D. Wright*, *S. A. Brown* und *A. C. Neish*, Canad. J. Biochem. Physiol. **36**, 1037 (1958).
[17] *G. Eberhardt* und *W. J. Schubert*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2835 (1956).

sierungsreaktionen bestätigt und damit der Übergang des Hydroaromaten in den Aromaten gleicher C-Folge bewiesen. Wird Vanillin und p-Hydroxybenzoesäure[13] gegeben, so werden diese in begrenztem Maße eingebaut. *S. A. Brown* und *A. C. Neish*[13] schlagen vor, daß es wünschenswert wäre, eine Seitenkettenverlängerung nach der Aromatisation nachzuweisen. Durch die hier angeführten Versuche ist ein solcher Nachweis gelungen, allerdings nur für einen kleinen Teil des Lignins.

Über den Mechanismus dieser Reaktion kann man bisher nur Vermutungen anstellen. Die Verknüpfung des Kreosols oder seines Oxydationsproduktes mit aktivem Acetat (CoA—S—$COCH_3$) wäre denkbar. Die Kondensation mit Acetaldehyd[18, 19], die direkt zu den *Hibbert*schen Ketolen führen würde, ist wegen des Fehlens von C-Methyl-Gruppen[20] im Lignin unwahrscheinlich.

Es sei hier nochmals erwähnt, daß die Zugabe von Kreosol ein unphysiologischer Vorgang ist, der mit der Ligninbildung *in vivo* an sich nicht viel zu tun hat, da Kreosol kein Stoffwechselprodukt ist. Die verholzende Pflanze hat trotzdem in geringem Maße die Fähigkeit, diesen Stoff unter Anknüpfung von zwei C-Atomen in einen ligninartigen Körper zu verwandeln. Diese Tatsache zeigt die Tendenz, auch sehr verschiedene unnatürliche Stoffe in einen „*Pool*" überzuführen, um daraus die lebenswichtigen Phenylpropan*precursors* und dann das Lignin zu synthetisieren.

Anschließend seien die Ergebnisse der Kreosolinfusion schematisch wiedergegeben.



[18] *T. Higuchi, Y. Ito* und *J. Kawamura*, J. Japan Forestry Soc. **37**, 239 (1955); *T. Higuchi*, IV. Internat. Biochem. Kongr., Wien 1958.

[19] *C. Neuberg* und *J. Hirsch*, Biochem. Z. **115**, 282 (1921).

[20] *W. S. MacGregor, T. H. Evans* und *H. Hibbert*, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 41 (1944).

Experimenteller Teil

Die Versuchsmethodik wurde schon wiederholt beschrieben[2,4]. *Infusion von Kreosol-^{14}C*: 16 zweijährige Fichtenästchen wurden mit 60,8 mg aktivem Kreosol in 30 ml *Knop*scher Lösung versetzt (24 Stdn.). Frühling 1956, 1957 und 1958.

Holzgewicht nach Entfernung der Nadeln und Frühjahrstriebe 33,1 g. Extraktion je 24 Stdn. mit Aceton, Benzol, Alkohol und H_2O. (Trockengewicht [P_2O_5] 19,04 g Holz). Dieses wurde mit 150 ml 3proz. (absol. alkohol). HCl 48 Stdn. im N_2-Strom unter Rückfluß gekocht. Vom „Holzrückstand" filtriert, mit 300 ml absol. Alkohol gewaschen, unter N_2 im Vak. auf 100 ml eingeengt und mit 900 ml H_2O gefällt (Zentrifugieren des Äthanollignins ist nicht notwendig). Dann 72 Stdn. mit Äther extrahiert, wobei 3029 mg „*crude oil*" resultieren, welche direkt, ohne Hochvakuumdestillation, der $FeCl_3$-Oxydation unterworfen wurden. Diese Menge wurde in 200 ml 1proz. äthanol. HCl gelöst, 2,4 g $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ zugesetzt und 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung resultieren 1060 mg Öl, welches in 200 ml H_2O gelöst, filtriert und mit 6 g Na-Acetat, 300 mg $NiSO_4$ und 500 mg $NH_2OH \cdot HCl$ 24 Stdn. am siedenden Wasserbad erhitzt wurde. 311 mg Ni-Salz; aus dem Filtrat fallen nach 24 Stdn. nach Zugabe von $NiSO_4$ und Hydroxylamin weitere 25 mg. Die Reinigung erfolgte in üblicher Weise durch Spaltung mit 12 n H_2SO_4 und neuerliche Fällung. Messungen siehe Tabelle.

Lokalisationsreaktionen

Inaktives Diketon: 50 mg Diketon wurden in 70 ml Wasser gelöst und hierauf 5 ml 1 n $NaHCO_3$-Lösung, 5 ml Na-Arsenitlösung (100 g/l) und 400 mg KJO_4 zugesetzt. Die Mischung wurde 1 Stde. bei Zimmertemp. und danach 5 Min. am siedenden Wasserbad stehen gelassen. Es tritt Dunkelfärbung ein. Nun werden weitere 15 ml Arsenitlösung zugesetzt und mit 4 ml verd. H_2SO_4 (1:4) angesäuert. Es wird filtriert und auf ein Volumen von ca. 150 ml gebracht. Hievon werden 100 ml abdestilliert, um die entstandene Essigsäure abzutrennen. Das Destillat wird mit n/10 NaOH schwach alkalisch gemacht und am siedenden Wasserbad eingedunstet, wobei das gebildete Natriumacetat zurückbleibt. Eventuell übergegangene Jodwasserstoffsäure stört die weiteren Reaktionen nicht. Das gebildete Natriumacetat wird in wenig heißem Äthanol gelöst, von ungelösten Anteilen abfiltriert und mit einer alkohol. Lösung von 500 mg p-Bromphenacylbromid versetzt. Der nach dem Eindunsten am Wasserbad hinterbleibende Rückstand wird in 5 ml reinem Äthanol gelöst und bis zur Trübung mit destill. Wasser versetzt. Die Ausbeute an p-Bromphenacylester beträgt 38—41% (= 25—28 mg). Schmp. 82—84°.

Zur Isolierung der Vanillinsäure wird der obige Destillationsrückstand 24 Stdn. mit Äther extrahiert. Aus dem nach Abdampfen des Äthers hinterbleibenden dunklen Rückstand wird die Vanillinsäure durch Sublimation bei 150—160° unter Normaldruck isoliert. Hierzu wurde der Rückstand in kleine Edelstahlschälchen übergeführt. Die sublimierbaren Anteile werden auf einem darüber gelegten Aluminiumplättchen kondensiert. Die Vanillinsäure sublimiert in schönen Nadeln, die anfänglich meist durch geringe Mengen nicht umgesetzten Diketons schwach gelb gefärbt sind. Die Ausbeuten an Vanillinsäure betragen 20—25% (= 9—11 mg).

Aktives Diketon: 75 mg aktives Nickelsalz (entsprechend 57,5 mg Diketon) wurden mit 30 ml 12 n H_2SO_4 gespalten. Das erhaltene Diketon wurde — wie oben beschrieben — mit 400 mg KJO_4 oxydiert.

Die Ausbeute an Essigsäure-p-bromphenacylester betrug 23,5mg (= 31%) Die Substanz wurde in Edelstahlschälchen direkt unter dem Geigerzähler gemessen und erwies sich als inaktiv.

Die Vanillinsäure wurde nach der bereits beschriebenen Methode auf Aluminiumplättchen aufsublimiert (ca. 1—2 mg pro Plättchen). Die beiden ersten Plättchen wurden wegen des Gehalts an nicht umgesetztem Diketon verworfen. Vier Plättchen wurden unter dem Geigerzähler gemessen. Die Meßergebnisse sind in Tab. 4 wiedergegeben. Die starke Streuung der Werte ist der angewandten Methodik durchaus entsprechend.

Oxydativer Abbau des Holzrückstandes[11]*:*

1 g Holzrückstand wurde in 60 ml 2 n NaOH mit 2,5 g Natrium-m-nitrobenzolsulfonat versetzt und in einem Drehautoklaven 4 Stdn. auf 165° erhitzt. Die erkaltete Lösung wird schwach angesäuert und durch Zusatz von Bicarbonat auf pH 7 eingestellt. Es scheidet sich ein flockiger Niederschlag ab, der jedoch nicht abgetrennt wird. Die wäßrige Lösung wird 24 Stdn. mit Äther extrahiert, die Ätherlösung eingedampft und der Rückstand mehrmals mit heißem Wasser ausgelaugt. Die entstandene Vanillinlösung wird filtriert und in der Hitze mit einer wäßrigen Lösung von 60 mg m-Nitrobenzhydrazid versetzt. Das Hydrazon scheidet sich als gelblichweißer, voluminöser Niederschlag ab. Nach 12stdg. Stehen wird abgesaugt. Ausb.: 43 mg. Das so erhaltene m-Nitrobenzhydrazon wurde zur Reinigung in 2 n NaOH gelöst und durch Zusatz von n $HgCl_2$-Lösung gespalten[12]. Das gebildete Vanillin wurde extrahiert und erneut gefällt. Ausb.: 39 mg Hydrazon.

Sulfitierung und alkalische Hydrolyse:

Auch über diese Versuchsmethodik wurde schon berichtet[14]. 20 mg Kreosol ($1{,}67 \cdot 10^6$ dpm/mg) wurden zehn zweijährigen Fichtenästchen wie oben verabreicht. Die Extraktion war analog. Es resultierten 19,1 g Holzpulver.

Für zwei Parallelbestimmungen (A und B) wurden nun je 3,5 g Holzpulver mit 2,8 g NaOH in 200 ml H_2O versetzt, 10 g SO_2 eingeleitet und in einem Bombenrohr eingeschlossen. Das Rohr wurde am nächsten Tag in einem Lufthermostaten gedreht, der innerhalb von 5 Stdn. auf 130° C angeheizt wurde. Nach 24 Stdn. wurde das Erhitzen beendet und die dunkelbraune Lösung vom Zellstoff abfiltriert:

A: 1,705 g Zellstoff (241 dpm/mg)

B: 1,780 g Zellstoff (205 dpm/mg)

Die Aldehydausbeuten: Das Filtrat vom Zellstoff wurde vom SO_2-Überschuß befreit, wie üblich bei 140° C Badtemp. mit 19,65proz. NaOH anaerob alkalisch 8 Stdn. hydrolysiert und dann aufgearbeitet:

	A	B
	mg	mg
Ausbeuten an Acetaldehyd-2,4-DNPH ..	91,2	98,0
= mg Acetaldehyd	17,9	19,3
= % der Holzeinwaage	0,51	0,55
Ausbeuten an Vanillin-mNBH	125,5	132,6
= mg Vanillin	60,6	64,0
= % der Holzeinwaage	1,73	1,83

Messung der Radioaktivität der Aldehyde:

Das Acetaldehyd-2,4-DNPH war nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol völlig inaktiv.

Das Vanillin-mNBH wurde durch Spalten des Hydrazons mit $HgCl_2$ in alkalischer Lösung[12] und erneutes Fällen gereinigt.

Holzeinwaage A:		Holzeinwaage B:	
Vanillin-mNBH	dpm/mg	Vanillin-mNBH	dpm/mg
1mal gespalten	245	1mal gespalten	206
2mal gespalten a	184	2mal gespalten a	176
2mal gespalten b	188	2mal gespalten b	173
Vanillin	385	Vanillin	363

Der Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung danken wir für die großzügige Unterstützung, die sie dieser Arbeit angedeihen ließ.

Über das Verhalten der 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure im verholzenden Gewebe der Fichte

Von

K. Kratzl und **G. Billek**

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 9. Juni 1959)

In drei Versuchsreihen unter gleichen experimentellen Bedingungen wurde das verholzende Gewebe der Fichte mit Coniferin-(3-^{14}C), 4-Hydroxybenzaldehyd-(carbonyl-^{14}C) und 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure-(3-^{14}C) behandelt, wonach in jedem Fall ein annähernd gleich aktives Säurelignin erhalten werden konnte. Oxydation der Lignine hingegen lieferte Abbaualdehyde sehr unterschiedlicher Aktivität. Im Gegensatz zu Coniferin wurden die beiden anderen Verbindungen in nur geringem Umfang in Guajacylderivate umgewandelt. Äthanolyse der Holzproben ergab aktive Phenylpropankörper ebenfalls sehr ungleicher Aktivität. Während Coniferin eine sehr hohe Einbaurate in äthanolysierbare Strukturelemente zeigte, war diese bei den anderen Verbindungen gering. Trotzdem konnte damit im Fall des 4-Hydroxybenzaldehyds der Aufbau einer Seitenkette, wenn auch in geringem Umfang, neuerlich sichergestellt werden.

Auf Grund der umfassenden Versuche *K. Freudenbergs*[1] ist wohl nicht mehr zu bezweifeln, daß das Coniferenlignin durch einen Dehydrierungsvorgang aus Coniferylalkohol entsteht. Auch eigene Versuche mit markiertem Coniferin haben diese Ansicht weitgehend bestätigt[2,3,4]. Durch das Auffinden einer unmittelbaren niedermolekularen Vorstufe des Lignins wurde das Problem seiner Biosynthese derart verschoben,

[1] *K. Freudenberg*, IV. Internat. Congr. Biochem., Vienna 1958, Symposium II, London: Pergamon Press, Seite 121 (1959).

[2] *K. Kratzl, G. Billek, E. Klein* und *K. Buchtela*, Mh. Chem. **88**, 721 (1957).

[3] *K. Kratzl* und *G. Hofbauer*, Mh. Chem. **89**, 96 (1958).

[4] *K. Kratzl* und *H. Faigle*, Mh. Chem. **89**, 708 (1958).

daß nun Fragen über die Bildung des Phenylpropankörpers und die Suche nach früheren Vorstufen in den Vordergrund des Interesses gerückt sind.

Die als Pflanzeninhaltsstoff weit verbreitete Shikimisäure wurde von *S. A. Brown* und *A. C. Neish*[5] als Vorstufe des Ligninaromaten erkannt und in einer nicht eindeutig markierten Form für Versuche eingesetzt. *G. Eberhardt* und *W. J. Schubert*[6] konnten mittels einer Shikimisäure-(2,6-^{14}C) den unmittelbaren und ohne Aufspaltung des Kohlenstoffskeletts erfolgenden Übergang in Lignin nachweisen. Andrerseits zeigte *B. D. Davis*[7] bereits früher, daß die Shikimisäure bei niederen Organismen einen Vorläufer der aromatischen Aminosäuren mit Phenylpropanskelett darstellt, wobei als Zwischenstufen Phenylbrenztraubensäure und 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure angenommen werden. Nach diesen Ergebnissen erhebt sich die Frage, ob eine ähnliche Reaktionsfolge auch in höheren Pflanzen ablaufen und zur Bildung der Phenylpropankörper und deren Polymerer beitragen kann. In diesem Sinn haben bereits *F. F. Nord* und Mitarbeiter[8] die 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure untersucht und als Ligninvorstufe bei Zuckerrohr wirksam gefunden.

Eine mittels Azlactonsynthese hergestellte carboxylmarkierte 4-Hydroxyphenylbrenztraubensäure wurde Zuckerrohrpflanzen verabreicht. Nach 15 Tagen wurde das Lignin als Schwefelsäurelignin isoliert, oxydiert und als Bariumcarbonat für die Aktivitätsmessung eingesetzt. Es ergab sich, daß tatsächlich der größte Teil der Aktivität im Lignin gefunden werden konnte. Alkali-Nitrobenzol-Oxydation lieferte — entsprechend der Markierung der eingesetzten Verbindung — inaktives Vanillin, während die Alkalischmelze eine Oxalsäure der erwarteten spezifischen Aktivität ergab.

F. F. Nord stellte fest, daß die 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure ohne vorhergehenden Abbau in das Lignin eingebaut wird und fernerhin, daß demnach diese Verbindung ein Zwischenprodukt auf dem Weg: Kohlehydrate → Shikimisäure → Lignin darstellen muß. Ob die experimentellen Befunde ausreichen, diese weitgehenden Schlußfolgerungen zu ziehen, soll an Hand eigener Versuche diskutiert werden. Es sei jedoch vorweggenommen, daß kein Grund bestand, den Ablauf obiger Reaktionsfolge zur Biosynthese des Aromaten höherer Pflanzen a priori zu bezweifeln, insbesondere als es *K. Freudenberg*[9] jüngst gelang, den Übergang von L-Phenylalanin in Coniferin zu beweisen, der jedoch nicht unbedingt über die Stufe der 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure verlaufen muß.

---

[5] *S. A. Brown* und *A. C. Neish*, Nature [London] **175**, 688 (1955).
[6] *G. Eberhardt* und *W. J. Schubert*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2835 (1956).
[7] *U. Weiss, C. Gilvarg, E. S. Mingioli* und *B. D. Davis*, Science [New York] **119**, 774 (1954).
[8] *S. N. Acerbo, W. J. Schubert* und *F. F. Nord*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1990 (1958).
[9] *K. Freudenberg* und *F. Niedercorn*, Chem. Ber. **91**, 591 (1958).

In vorliegender Arbeit wurde eine kernnah markierte 4-Hydroxyphenylbrenztraubensäure verwendet, die nach einer neuen Synthese[10] hergestellt wurde. Im Gegensatz zu *F. F. Nord*[8] wurde nicht Zuckerrohr, ein Vertreter der Monocotyledonen, sondern die Fichte als Versuchsobjekt herangezogen, da das Gymnospermenlignin einheitlicher aufgebaut und besser untersucht ist.

Neben der 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure-(3-^{14}C) wurde auch Coniferin-(3-^{14}C) und 4-Hydroxybenzaldehyd-(carbonyl-^{14}C) in parallelen Versuchen eingesetzt. Coniferin wurde als Vergleichssubstanz gewählt, da dessen Verhalten im verholzenden Gewebe der Fichte auf Grund früherer Arbeiten[2,3,4] genau bekannt ist. 4-Hydroxy-benzaldehyd wurde

Tabelle 1

Infusion von	Säurelignin		
	dpm/mg	µC/mM	V. G.
Coniferin-(3-^{14}C)	3130	0,260	823
4-Hydroxy-benzaldehyd-(carbonyl-^{14}C)	2055	0,171	1250
4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure-(3-^{14}C)	1445	0,120	1780

als Modell einer strukturell wohl ähnlichen, aber durchaus unnatürlichen Verbindung herangezogen, die in der Fichte nie in freier Form aufgefunden wurde und der auch heute im Rahmen der Untersuchungen über die Biosynthese des Coniferenlignins wohl keine Bedeutung zukommt.

In drei Versuchsserien ließen wir unter analogen experimentellen Bedingungen obige drei Verbindungen jeweils gleicher spezifischer Aktivität (214 µC/mM) von zweijährigen Seitentrieben der Fichte aufsaugen. Nach Beendigung der Infusion (48 Stdn.) wurden die Ästchen halbiert, entrindet und erschöpfend extrahiert. Die danach von den Asthälften angefertigten Autoradiogramme zeigten starke Spuren von Aktivität in der Cambium- und Rindenzone. Ein deutlich differenziertes, von der Art der Substanz abhängiges Verhalten konnte nicht beobachtet werden; lediglich 4-Hydroxybenzaldehyd scheint vorwiegend in der Rindenzone fixiert worden zu sein.

Aus einem Teil des Holzpulvers wurde das Lignin als Säurelignin[11] isoliert und dessen Aktivität gemessen. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die molaren spezifischen Aktivitäten wurden unter

[10] *G. Billek* und *E. F. Herrmann*, Mh. Chem. **90**, 89 (1959).

[11] *G. B. Ritter*, *R. L. Mitchell* und *R. M. Seborg*, Ind. Engng. Chem. **24**, 1285 (1932).

Annahme eines Molekulargewichtes von 184.5 je Lignineinheit berechnet. Der Verdünnungsgrad[12] (V. G.) stellt das Verhältnis

$$\frac{\text{Spez. Aktiv. der eingesetzten Verbindung}}{\text{Spez. Aktiv. der isolierten Verbindung}}$$

dar. Demzufolge ist eine Substanz, die einen geringen Verdünnungsgrad ergibt, eine dem Lignin bzw. dem Hochpolymeren nahe Vorstufe. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß auch der Verdünnungsgrad nur Vergleiche von Einbauraten ermöglicht und keine Aussagen zuläßt, ob echte Ligninsynthese stattfand oder ob nur ein Mischpolymerisat mit der eingesetzten Verbindung gebildet worden war. Außerdem wer-

Tabelle 2

Infusion von	Aldehydgemisch			Vanillin		
	dpm/mg	μC/mM	V. G.	dpm/mg	μC mM	V. G.
Coniferin-(3-^{14}C)	4040	0,277	770	4130	0,283	755
4-Hydroxy-benzaldehyd-(carbonyl-^{14}C)	1230	0,084	2540	320	0,022	9700
4-Hydroxy-phenylbrenz-traubensäure-(3-^{14}C)	745	0,051	4200	117	0,008	27000

den bei der Isolierung eines Säurelignins auch ligninfremde Substanzen (Proteine, Humifikate von Kohlehydraten) erfaßt, die vor allem bei Anwendung markierter Verbindungen empfindlich stören können.

Ein Vergleich der Einbauraten läßt erkennen, daß alle drei Verbindungen, wenn auch in etwas unterschiedlichem Umfang, eingebaut worden waren. Trotzdem kann auf Grund des so ermittelten Verdünnungsgrades nichts über das Ausmaß echter Ligninbildung ausgesagt werden.

Deshalb wurde eine weitere Probe der drei Holzpulver einem oxydativen Abbau[3] unterworfen, die phenolischen Aldehyde isoliert und als m-Nitro-benzhydrazone gefällt. Wie Tab. 2 zeigt, waren die Unterschiede bereits beträchtlicher; die molaren spezifischen Aktivitäten sanken gegenüber dem Versuch mit Coniferin bei 4-Hydroxybenzaldehyd auf $^1/_3$ und bei 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure auf etwa $^1/_5$. Diese beiden Verbindungen werden demnach derart eingebaut, daß ihre Aktivität bei einem Abbau des Lignins nur mehr teilweise in der Aldehydfraktion gefunden wird.

Außerdem tritt die Frage auf, ob überhaupt stets Vanillin, das vorwiegende Abbauprodukt des Coniferenlignins, gebildet worden war, da schließlich in dieser Fraktion auch 4-Hydroxybenzaldehyd erfaßt

[12] *S. A. Brown* und *A. C. Neish*, Canad. J. Biochem. Physiol. **33**, 948 (1955).

wird. Dieser muß zwangsläufig entstehen, falls nach der Infusion von 4-Hydroxy-phenyl-derivaten keine Methoxylierung in Stellung 3 der eingesetzten Verbindung in der Pflanze stattgefunden hat und lediglich ein unnatürliches Polymerisat gebildet worden war.

Aus diesem Grund wurden die m-Nitro-benzhydrazone wieder gespalten[13] und die Aldehyde papierchromatographisch getrennt. Die Zone des Vanillins wurde jeweils extrahiert, das nun reine Vanillin neuerlich gefällt und dessen Aktivität bestimmt. Das starke Absinken der Aktivität zeigt, daß nach Infusion von 4-Hydroxybenzaldehyd und 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure das rohe Aldehydgemisch beträchtlich mit 4-Hydroxybenzaldehyd verunreinigt war und daß die Aktivität des ursprünglich isolierten Lignins und des rohen Aldehydgemisches nur zu einem Bruchteil von Guajacylkernen stammte. Damit ist aber auch der Beweis erbracht worden, daß bei Versuchen mit radioaktiven Verbindungen — auch wenn diese als Ligninvorstufen möglich erscheinen — die alleinige Isolierung eines aktiven Lignins wenig Aussagewert besitzt. In vorliegender Arbeit erscheint 4-Hydroxybenzaldehyd als Ligninvorstufe wirksamer als die 4-Hydroxyphenylbrenztraubensäure, wie ein Vergleich der jeweiligen Verdünnungsgrade ergibt. Es liegt kein Grund vor, der 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure eher eine Mitwirkung bei der Biosynthese des Coniferenlignins zuzuschreiben als dem 4-Hydroxybenzaldehyd. Beide Verbindungen wurden nie aus dem Cambium der Fichte isoliert. Für die Beteiligung der 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure spricht lediglich die Tatsache, daß diese aus dem Kulturmedium eines holzzerstörenden Pilzes (*Lentinus lepideus*) isoliert werden konnte und daß man Analogien mit der Biosynthese aromatischer Aminosäuren bei Mikroorganismen annehmen kann.

Zur selben Zeit, als diese Arbeit[14] durchgeführt wurde, untersuchten *S. A. Brown*, *D. Wright* und *A. C. Neish*[15] das Verhalten der 4-Hydroxyphenylbrenztraubensäure im verholzenden Gewebe verschiedener Pflanzen.

Diese Autoren ließen eine kernnah markierte 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure auf Weizen (*Triticum vulgare*), Buchweizen (*Fagopyrum tataricum*) und Salbei (*Salvia splendens*) einwirken und isolierten danach 4-Hydroxybenzaldehyd, Vanillin und Syringaaldehyd. Nur bei dem Versuch mit Weizen, einem Vertreter der Monocotyledonen, besaßen Vanillin und Syringaaldehyd beträchtliche Aktivität, während die Dicotyledonen Buchweizen und Salbei die vorgegebene 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure nicht entsprechend umwandeln konnten.

---

[13] *H. Silbernagel*, Mh. Chem. **86**, 256 (1955).

[14] *G. Billek*, IV. Internat. Congr. Biochem., Vienna 1958, Symposium II, London: Pergamon Press, Seite 207 (1959).

[15] *S. A. Brown*, *D. Wright* und *A. C. Neish*, Canad. J. Biochem. Physiol. **37**, 25 (1959).

A. C. Neish und Mitarb. vertreten die Ansicht, daß lediglich Gräser (*Monocotyledones*) 4-Hydroxy-phenylpropan-derivate als unmittelbare Ligninvorstufen verwerten können. Es wurde die Reaktionsfolge: 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure → 4-Hydroxy-phenylmilchsäure → p-Cumarsäure → Kaffeesäure → Ferulasäure → Coniferylalkohol → Lignin vorgeschlagen, wobei die Umwandlung der 4-Hydroxy-phenylmilchsäure in p-Cumarsäure nur in Gräsern stattfinden soll. Vorliegende Arbeit bestätigt diese Ansicht, da gefunden wurde, daß auch die Fichte (*Gymnospermae*) zu dieser Reaktion nicht im wesentlichen Umfang befähigt ist.

Unsere Versuche werden bei geänderten experimentellen Bedingungen sicher andere Werte ergeben; zweifellos wird man bei verlangsamter Infusion eine höhere Aufnahme dieser Verbindungen erzwingen können, vielleicht auch einen höheren Methoxylierungsgrad beim Einsatz von Verbindungen mit 4-Hydroxy-phenyl-struktur. Ob aber die Isolierung eines aktiven Vanillins nach Anwendung eines markierten „precursors" die Bildung eines echten Lignins beweist, ist sehr fraglich. Es wird damit lediglich jene Fähigkeit der pflanzlichen Zelle, vorgegebene Phenole in ortho-Stellung zu hydroxylieren und daraus den Methyläther zu bilden, sowie die vorher oder nachher erfolgende Umwandlung in unlösliche Polymere neuerlich experimentell sichergestellt, was allerdings längst bekannt ist.

Es sei schließlich darauf hingewiesen, daß auch die gute Übereinstimmung der Verdünnungsgrade bei dem Versuch mit Coniferin-(3-^{14}C) — unabhängig von anderen schlüssigen Beweisen von dessen Rolle bei der Biosynthese des Lignins — darauf beruhen könnte, daß selbst bei einem unnatürlich verlaufenden Einbau dieser Verbindung bei der Oxydation nur Vanillin entstehen kann, da der Guajacylrest vorgebildet ist.

Der Nachweis der Bildung eines Polymeren mit sehr hoher Ligninähnlichkeit wird demnach nicht durch die Anwendung einer einzigen Abbaumethode zu erbringen sein, sondern nur durch eine Kombination möglichst vieler „Ligninkriterien"[16].

Folglich wurden die oben beschriebenen Holzproben auch der Äthanolyse unterworfen und jeweils das Vanilloylacetyl (d. h. Gemisch der Arylpropandione) angereichert und als Nickelsalz des Dioxims isoliert, wie dies bereits in früheren Arbeiten eingehend beschrieben wurde[2, 4]. Die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Infolge der kleinen Substanzmengen war eine Trennung von einem möglicherweise vorhandenen 4-Hydroxy-benzoylacetyl (in den Reihen mit 4-Hydroxy-phenyl-verbindungen) nicht durchgeführt worden, aber es muß dessen Anwesenheit in Betracht gezogen werden. Die Angaben in Tab. 3 sind jeweils auf Vanilloylacetyl berechnet. Im Gegensatz zu Coniferin, dessen Aktivität in beträchtlichem Umfang in die *Hibbert*schen Bausteine übergeht, sind die Einbauraten von 4-Hydroxybenzaldehyd und 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure nur gering.

[16] *K. Kratzl* und *G. Billek*, Holzforsch. **10**, 161 (1956).

Das Verhalten der drei markierten Verbindungen im verholzenden Gewebe der Fichte kann nach Untersuchung von drei Ligninkriterien an jeweils demselben Präparat wie folgt zusammengefaßt werden:

Säurelignin: Alle Verbindungen werden in unlösliche Polymere übergeführt und in der Fraktion des Säurelignins wiedergefunden. Die Unterschiede der Einbauraten sind unbeträchtlich.

Oxydativer Abbau: Nur Coniferin wird derart eingebaut, daß dessen Aktivität mit geringer Verdünnung in reinem Vanillin aufscheint. 4-Hydroxybenzaldehyd wird, trotz guter Einbaurate in das Lignin, nur teilweise methoxyliert; das isolierte Vanillin besaß geringe Aktivität.

Tabelle 3

Infusion von	„Vanilloylacetyl"		
	dpm/mg	µC/mM	V. G.
Coniferin-(3-^{14}C)	2684	0,235	910
4-Hydroxy-benzaldehyd-(carbonyl-^{14}C)	114	0,010	21400
4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure-(3-^{14}C)	263	0,023	9300

4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure zeigte ähnliches Verhalten, wobei jedoch der Umwandlungsgrad in Guajacylderivate noch weitaus geringer war.

Äthanolyse: Der Übergang des Coniferins in ein äthanolysierbares Strukturelement des Lignins wurde durch die Isolierung eines aktiven Vanilloylacetyls der erwarteten spezifischen Aktivität neuerlich sichergestellt[4]. Auch die 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure erfuhr eine derartige Umwandlung der Seitenkette, so daß die Äthanolyse ein aktives Nickelsalz eines Diketondioxims ergab, wobei hier die Aktivität jedoch viel geringer war. In noch geringerem Umfang wurde auch aus 4-Hydroxy-benzaldehyd ein Phenylpropanskelett aufgebaut. Diese Fähigkeit der pflanzlichen Zelle war bereits früher durch Versuche mit Kreosol-(methyl-^{14}C) beobachtet worden[14, 17].

Diese Versuche zeigen die vielen Möglichkeiten der Umwandlung vorgegebener und teilweise sehr „unnatürlicher" Vorstufen und sollen bei der Deutung ähnlicher Versuche mit markierten „*precursors*" zur Vorsicht mahnen.

[17] *K. Kratzl, W. Kisser, A. Graf* und *G. Hofbauer*, Mh. Chem. **90**, 526 (1959).

Experimenteller Teil

Ausgangsmaterial: Je 20 mg Coniferin-(3-^{14}C)[18], 4-Hydroxybenzaldehyd-(carbonyl-^{14}C)[10] und 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure-(3-^{14}C)[10] einer Aktivität von jeweils 214 μC/mM wurden in 20 ml *Knop*scher Nährlösung aufgelöst. Für jede Versuchsreihe wurden sechs zweijährige Fichtenästchen unter Wasser abgeschnitten und einzeln in kleine Glasbecher gestellt, welche die entsprechenden Lösungen enthielten. Der Flüssigkeitsstand wurde durch Zugabe reiner *Knop*scher Nährlösung konstant gehalten. Nach 48 Stdn. wurde das Aufsaugen unterbrochen. Die Seitentriebe und Nadeln wurden entfernt, die Ästchen der Länge nach halbiert und je 6 Stdn. in Benzol/Aceton, Äthanol und Wasser extrahiert. Nach Anfertigung von Autoradiogrammen wurde die Rinde abgezogen. Für die nachfolgend beschriebenen Versuche wurde der in einer Schlagkreuzmühle (60 mesh) zerkleinerte Holzteil verwendet.

Säurelignin: Aus je 0,5 g des Holzpulvers wurde nach *G. J. Ritter* und Mitarb.[11] das Säurelignin hergestellt und in einer Ausbeute von 30—32% erhalten. Das Säurelignin wurde naß oxydiert und die Aktivität des anfallenden Bariumcarbonats in „unendlich dicker" Schichte unter einem Endfensterzählrohr gemessen[19].

Oxydativer Abbau: Je 0,5 g des Holzpulvers wurden, wie bereits in früheren Arbeiten eingehend beschrieben[2, 4], mit Natrium-m-nitrobenzolsulfonat oxydiert und die phenolischen Aldehyde mit m-Nitro-benzhydrazid gefällt. Die Aktivität des rohen Aldehydgemisches wurde in „endlich dicker" Schichte auf Aluminiumplättchen gemessen.

Danach wurden die m-Nitro-benzhydrazone nach *H. Silbernagel*[13] mit Quecksilber(II)-chlorid gespalten und das Aldehydgemisch papierchromatographisch getrennt, wobei die Substanz als Strich auf einem Viertelbogen Schleicher & Schüll, 2043 b aufgetragen und aufsteigend mit Petroläther (65—70°)/Wasser entwickelt wurde. Nach Trocknen der Chromatogramme wurde die Entwicklung wiederholt, um eine bessere Trennung zu erzielen. Nach Anfärben der Randzonen wurde das Vanillin extrahiert, neuerlich als m-Nitro-benzhydrazon gefällt und die Aktivität gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben (Mittelwerte aus jeweils drei Messungen).

Äthanolyse: Das restliche Holzpulver (4—6 g) wurde nach bereits beschriebenen Verfahren[2, 4] der Äthanolyse unterworfen. Das Nickelsalz des Diketondioxims wurde zur Reinigung mit Schwefelsäure gespalten und neuerlich gefällt. Die Messung erfolgte in „endlicher" Schichtdicke, die durch Sedimentation einer ätherischen Suspension auf Aluminiumplättchen erhalten wurde. Tab. 3 enthält die Mittelwerte mehrerer Bestimmungen.

Wir danken der Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung für die großzügige Hilfe, die sie dieser Arbeit angedeihen ließ.

[18] *K. Kratzl* und *G. Billek*, Mh. Chem. **84**, 406 (1953).
[19] *H. Schmid* und *K. Schmid*, Helv. Chim. Acta **36**, 498 (1953).

Über die Reaktion von o-Amino-thiophenol mit den Epoxyden des Styrols und des Propylens

Von

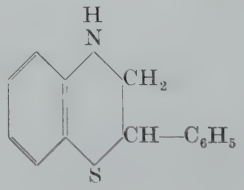
O. Hromatka, J. Augl, A. Brazda† und W. Grünsteidl

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 23. Mai 1959)

Es wurde festgestellt, daß die in der Literatur beschriebenen Verbindungen 2-Phenyl-dihydrobenzthiazin und 3-Methyl-dihydrobenzthiazin in Wirklichkeit (2-Hydroxy-1-phenyl-äthyl)-o-aminophenyl-sulfid und 2-Hydroxypropyl-o-aminophenyl-sulfid sind. Hingegen sind die Feststellungen früherer Autoren über das (2-Hydroxy-2-phenyl-äthyl)-o-aminophenyl-sulfid richtig. Die Stellungen der Phenylgruppen wurden durch die Hydrogenolyse mit Raney-Nickel und Bildung der beiden Phenyläthylalkohole bewiesen.

Culvenor, Davies und *Heath*[1] hatten die Reaktion von Epoxyden mit o-Amino-thiophenol unter dem Einfluß alkohol. Kalilauge auch auf das Styroloxyd ausgedehnt und behauptet, als Reaktionsprodukt 2-Phenyl-dihydrobenzthiazin (I) vom Schmp. 103°



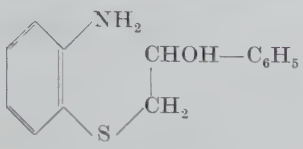
I

erhalten zu haben. Sie kamen zur Formel I durch die Analysenergebnisse (S ber. 14,11, gef. 14,0, 14,2; N ber. 6,16, gef. 6,08). Weiterhin setzten sie o-Amino-thiophenol mit dem nach der Vorschrift von *Tiffeneau* und *Fourneau*[2] aus Styroloxyd und HJ erhaltenem 2-Jod-2-phenyl-äthanol

[1] *C. C. J. Culvenor, W. Davies* und *N. S. Heath*, J. Chem. Soc. [London] **1949**, 278.

[2] *M. Tiffeneau* und *E. Fourneau*, Bull. Soc. chim. France [4] **13**, 975 (1913).

in alkohol. Kalilauge um und erhielten die gleiche Verbindung. Wurde dagegen o-Amino-thiophenol mit 2-Brom-1-phenyl-äthanol, das nach *Read* und *Reid*[3] durch Schütteln von Styrol mit heißem Bromwasser gewonnen worden war, umgesetzt, so trat kein Ringschluß ein. Viel mehr entstand (2-Hydroxy-2-phenyl-äthyl)-o-aminophenyl-sulfid (II),



II

dessen primäre Aminogruppe durch Diazotierung und Kuppeln mit β-Naphthol nachgewiesen wurde. Auch stimmten die Analysen des Hydrochlorids vom Schmp. 172° auf die offene Formel II.

Die Arbeiten *Culvenors* wurden von *Fusco* und *Palazzo*[4] überprüft und dabei festgestellt, daß aus o-Amino-thiophenol und Styroloxyd in alkohol. KOH 2-Phenyl-dihydrobenzthiazin (I) neben (2-Hydroxy-2-phenyl-äthyl)-o-amino-phenyl-sulfid (II) gebildet wird. Die Bildung von I und II nebeneinander wurde durch Aufspaltung der Epoxydbrücke an verschiedenen Seiten erklärt, wobei angenommen wurde, daß die OH-Gruppe am gleichen C-Atom wie die Phenylgruppe nicht als H_2O unter Ringschluß abgespalten werden kann.

Da wir in früheren Untersuchungen[5, 6] nachgewiesen hatten, daß die Reaktion von *Culvenor* den Ringschluß weder zu Hexahydrophenthiazin noch zu Dihydro-1.4-benzthiazin ermöglicht, war es die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung, auch die Reaktion von o-Amino-thiophenol mit Styroloxyd zu überprüfen. Dabei zeigte sich, daß der sowohl von *Culvenor* als auch von *Fusco* erhaltenen Verbindung vom Schmp. 103° nicht die Bruttoformel $C_{14}H_{13}NS$, sondern die Formel $C_{14}H_{15}NOS$ zukommt, deren Mikroanalysen beispielsweise in den C-Werten von *Culvenors* Formel $C_{14}H_{13}NS$ um 5,5% abweichen. Auch das von uns hergestellte Hydrochlorid gibt auf $C_{14}H_{15}NOS \cdot HCl$ stimmende Analysen. Im IR-Spektrum der Base wurde eine ν-OH-Bande und zwei ν-NH-Banden nachgewiesen.

Auch wir erhielten ebenso wie *Fusco* neben der Base vom Schmp. 103° eine zweite. Da wir die Trennung der beiden Verbindungen über ihre Hydrochloride vornahmen, von denen das zur Base vom Schmp. 103° gehörige in Wasser leicht löslich, das zur zweiten Base gehörige (Schmp.

---

[3] *J. Read* und *W. G. Reid*, J. Chem. Soc. [London] **1928**, 1487.

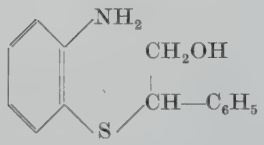
[4] *R. Fusco* und *G. Palazzo*, Gazz. chim. ital. **81**, 735 (1951).

[5] *O. Hromatka, M. Vaculny, H. Petrousek* und *F. Grass*, Mh. Chem. **88**, 307 (1957).

[6] *O. Hromatka, M. Vaculny, J. Augl* und *K. Wiltschke*, Mh. Chem. **88**, 822 (1957).

172°) dagegen schwer löslich ist, konnten wir die isomere Verbindung in sehr reiner Form vom Schmp. 64° erhalten. Diese ist ohne Zweifel mit der von *Fusco* erhaltenen (Schmp. 58°) identisch. Wir bestätigten die Bruttoformel $C_{14}H_{15}NOS$ und wiesen im IR-Spektrum der Base eine ν-OH-Bande und zwei ν-NH-Banden nach.

Aus unseren Versuchsergebnissen und den Synthesen von *Culvenor* aus o-Amino-thiophenol mit 2-Jod-2-phenyl-äthanol einerseits, mit 2-Brom-1-phenyläthanol andererseits könnte man der Verbindung vom Schmp. 64° die Formel II, der Verbindung vom Schmp. 103° die Formel III zuordnen.



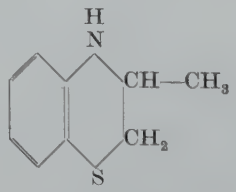
III

Der Beweis schien uns aber nicht noch ausreichend, da die zur Synthese herangezogenen Halogenhydrine unter Umständen bei der Behandlung mit KOH Umlagerungen erleiden könnten. Es wurden daher zur Sicherstellung der Konstitutionsformeln die beiden Basen der Hydrogenolyse mit Raney-Ni[7] unterworfen.

Aus der Verbindung vom Schmp. 103° erhielten wir β-Phenyläthylalkohol. Dessen Phenylurethan gab mit einem Vergleichspräparat keine Depression des Mischschmp., dagegen starke Schmelzpunktsdepression mit dem Phenylurethan des α-Phenyläthylalkohols. Die Formel III eines (2-Hydroxy-1-phenyläthyl)-o-aminophenyl-sulfids ist somit für die Base vom Schmp. 103° sichergestellt.

Die Verbindung vom Schmp. 64° lieferte bei der Behandlung mit Raney-Ni α-Phenyläthylalkohol, wie wiederum durch den Vergleich der Phenylurethane gezeigt wurde. Für diese Verbindung ist somit die Formel II eines (2-Hydroxy-2-phenyläthyl)-o-aminophenyl-sulfids bewiesen.

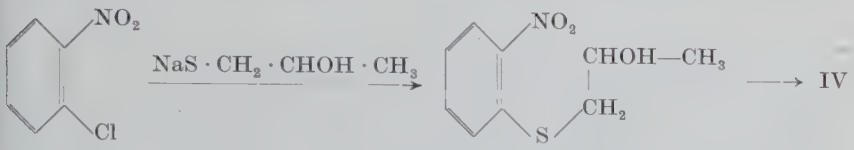
Fusco und *Palazzo* hatten sich auch mit der Reaktion von Propylenoxyd mit o-Aminothiophenol beschäftigt, aber in diesem Falle nur ein einziges Reaktionsprodukt erhalten, das sie als 3-Methyl-dihydrobenzthiazin (IV) bezeichneten.



IV

[7] *R. Mozingo, D. E. Wolf, S. A. Harris* und *K. Folkers*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1013 (1943).

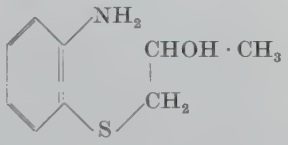
Als Konstitutionsbeweis für die Verbindung wurde ihre Synthese über folgende Zwischenstufen herangezogen:



V

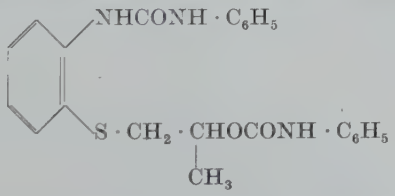
Das aus o-Chlornitrobenzol und β-Hydroxy-propylmercaptan in alkohol. Lösung erhaltene β-Hydroxypropyl-o-nitrophenyl-sulfid (V) wurde mit Zinn und Salzsäure zu IV reduziert. Auch bei der Umsetzung von o-Chlornitrobenzol mit Propylenchlorhydrin und Alkali wurde die Verbindung V und weiterhin IV erhalten. Die Verbindung IV wird als Öl vom Sdp.$_{1,5}$ 140°, das ein Hydrochlorid vom Zersp. 160° liefert, beschrieben. Als einzige Analyse wurde N=8,48 angegeben, was gut auf $C_9H_{11}NS$ stimmt und damit die Zuteilung der Struktur IV verursachte.

Wir untersuchten beide Reaktionswege der Autoren und erhielten in jedem Falle ölige Basen, deren Analysen aber eindeutig die Konstitution eines 2-Hydroxypropyl-o-aminophenyl-sulfids (VI) ergaben. Die IR-Spektren stützten diese Formel.



VI

Durch Reaktion mit Phenylisocyanat in der Hitze wurde sowohl die OH- wie die NH_2-Gruppe substituiert und Verbindung VII erhalten.



VII

Es ist also auch das 3-Methyl-dihydro-1,4-benzthiazin aus der Literatur zu streichen.

Experimenteller Teil

(2-Hydroxy-2-phenyl-äthyl)-o-aminophenyl-sulfid (II):

Zu einer Lösung von 8,0 g o-Aminothiophenol und 8,6 g KOH in 150 ml Äthanol wurden unter Rühren und Rückflußkühlung 18,0 g Styroloxyd im Laufe von 30 Min. zugetropft und weitere 80 Min. bei 86° gerührt. Nach Abdampfen des Alkohols im Vak. wurde der zähe Rückstand mit ca. 100 ml

Wasser und ca. 150 ml Äther bis zur vollständigen Lösung digeriert. Die Ätherlösung wurde über K_2CO_3 getrocknet, auf 100 ml eingeengt und im Schliff-Erlenmeyer mit ca. 50 ml 2 n HCl heftig geschüttelt. Das Hydrochlorid des (2-Hydroxy-2-phenyl-äthyl)-o-aminophenyl-sulfids kristallisierte aus, wurde durch Absaugen abgetrennt, anschließend mit wenig 2 n HCl digeriert, abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute: 8,7 g. Nach Umkristallisieren aus Alkohol weiße Kristalle vom Schmp. 172°.

Feingepulvertes Hydrochlorid wurde mit 2 n NaOH und Äther gerührt und die wäßrige Phase mehrmals ausgeäthert. Die vereinten Ätherauszüge wurden über Na_2SO_4 getrocknet und hinterließen beim Eindampfen ein farbloses Öl, dessen n-Hexanlösung Kristalle vom Schmp. 62—64° gab. $Sdp._{0,25} = 168—172°$.

$C_{14}H_{15}NOS$. Ber. C 68,51, H 6,17, N 5,71, S 13,08.
Gef. C 68,59, 68,72, H 5,98, 6,08, N 5,73, 5,73, S 12,67, 12,69.

IR-Spektrum in 0,01 molarer CCl_4-Lösung: freie ν-OH-Bande bei 3611 cm^{-1}, ν-OH assoz. bei 3540 cm^{-1} (intermolekular assoziiert); ν-NH asymm.: 3470 cm^{-1}; ν-NH symm.: 3366 cm^{-1}.

(2-Hydroxy-1-phenyl-äthyl)-o-aminophenyl-sulfid (III):

Die salzsauren Mutterlaugen von der 1. Abtrennung des Hydrochlorids der Verbindung II wurden mehrmals ausgeäthert, um nichtbasische Verbindungen zu entfernen, dann mit 2 n NaOH alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die über Na_2SO_4 getrocknete und im Vak. eingedampfte Ätherlösung gab 2,55 g kristall. Rohbase, die durch zweimaliges Lösen in heißem Alkohol und Wasserzusatz umkristallisiert wurde. Schmp. 103°.

$C_{14}H_{15}NOS$. Ber. C 68,51, H 6,17, N 5,71, S 13,08.
Gef. C 68,69, 68,53, H 6,12, 6,22, N 5,58, 5,59, S 12,98, 13,14.

IR-Spektrum in 0,01 molarer CCl_4-Lösung: freie ν-OH-Bande bei 3605 cm^{-1}; ν-NH asymm.: 3470 cm^{-1}; ν-NH symm.: 3366 cm^{-1}.

In die Lösung der Base in absol. Alkohol wurde HCl eingeleitet, wodurch sich das Hydrochlorid des (2-Hydroxy-1-phenyl-äthyl)-o-aminophenyl-sulfids anfangs ölig, später kristallisiert abschied. Durch öfteres Umkristallisieren aus Alkohol-Äther verliert die Verbindung offenbar etwas HCl, da die Schmelzpunkte unreiner werden. Daher wurde das 1. Kristallisat vom Schmp. 132—136° nach Trocknen in Gegenwart von HCl-Gas über P_2O_5 analysiert.

$C_{14}H_{15}NOS \cdot HCl$. Ber. C 59,67, H 5,72, Cl 12,59.
Gef. C 60,03, H 5,66, Cl 12,61.

Hydrogenolyse der Base II:

2,5 g (2-Hydroxy-2-phenyl-äthyl)-o-aminophenyl-sulfid wurden in 50 ml Methanol mit 30 g bei 50° hergestelltem Raney-Ni 1 Stde. bei Raumtemp. und 4 Stdn. unter Rückflußkühlung gerührt. Nach Zentrifugieren wurde die Lösung klar filtriert und vorsichtig im Vak. abgedampft. Der Rückstand wurde mit wenig 2 n HCl versetzt und ausgeäthert. Die über Na_2SO_4 getrocknete Ätherlösung wurde abgedampft und der ölige Rückstand mit Phenylisocyanat einige Minuten im Wasserbad erwärmt. Unter Eiskühlung Kristalle, die aus CCl_4 umkristallisiert bei 89,5—91,5° schmolzen.

Mischschmp. mit gleicher Menge α-Phenyläthyl-urethan vom Schmp. 91° bei 90—91°.

Mischschmp. mit doppelter Menge β-Phenyläthyl-urethan vom Schmp. 79—80° bei 61—79°.

Hydrogenolyse der Base III:

0,6 g (2-Hydroxy-1-phenyläthyl)-o-aminophenyl-sulfid wurden in 50 ml Methanol mit 15 g Raney-Ni 1 Stde. bei Raumtemp. und 2 Stdn. unter Rückflußkühlung gerührt. Nach Aufarbeitung wie bei Base II wurden mit Phenylisocyanat Nadeln eines Urethans vom Schmp. 79–81° erhalten. Diese gaben mit dem Phenylurethan des β-Phenyläthylalkohols keine Depression des Mischschmp., wohl aber in Mischung 1:1 mit dem Phenylurethan des α-Phenyläthylalkohols eine Depression auf 60—88°.

2-Hydroxypropyl-o-aminophenyl-sulfid:

a) Aus o-Aminothiophenol und Propylenoxyd: Zur Lösung von 0,05 g Na in 5 ml absol. Äthanol und 15,0 g o-Aminothiophenol wurden unter Kühlung 9,0 g Propylenoxyd zugetropft und anschließend ½ Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdampfen des Alkohols im Vak. wurde der Rückstand bei 0,2 Torr und einer Luftbadtemp. von 130—140° C destilliert und gab 19,0 g (92% d. Th.) hellgelbes Öl.

$C_8H_{11}NOS$. Ber. C 58,98, H 7,15. Gef. C 58,90, 58,86, H 7,27, 7,38.

IR-Spektrum in CCl_4, 0,1 Mol/l: ν-OH frei: 3625 cm^{-1}; ν-OH assoz.: 3550 cm^{-1}; ν-NH asymm.: 3470 cm^{-1}; ν-NH symm.: 3363 cm^{-1}.

b) Durch Reduktion von 2-Hydroxypropyl-o-nitrophenyl-sulfid: 9,7 g 2-Hydroxypropyl-o-nitrophenyl-sulfid wurden in 1,6 ml Eisessig und 32 ml konz. HCl gelöst, mit 21,0 g gran. Zinn versetzt und bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt. Nach deren Beendigung wurde mit NaOH alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Die mit K_2CO_3 getrocknete Ätherlösung wurde eingedampft und der Rückstand wie bei *a)* destilliert.

Ausb. 4,0 g (35% d. Th.). Mikroanalysen und IR-Spektren wie bei *a)*.

Die nach *a)* und *b)* hergestellten Basen wurden getrennt mit Phenylisocyanat umgesetzt.

1,38 g 2-Hydroxypropyl-o-aminophenyl-sulfid, 25 ml Benzol und 1,20 g Phenylisocyanat wurden 30 Min. am siedenden Wasserbad erhitzt. Der Rückstand nach dem Abdampfen des Benzols wurde aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 183°. Keine Depression des Schmp. der Mischung der aus *a)* und *b)* stammenden Verbindungen.

$C_{23}H_{23}N_3O_3S$. Ber. C 65,54, H 5,50, N 9,97, S 7,60.
Gef. C 65,81, H 5,38, N 10,07, S 7,59,
65,75, 5,52, 9,98, 7,54 } aus *a)*.
Gef. C 65,56, H 5,30, N 9,99, S 7,50,
65,64, 5,45, 10,06, 7,57 } aus *b)*.

2-Hydroxypropyl-o-nitrophenyl-sulfid:

Die Verbindung wurde nach den Angaben von *Fusco* und *Palazzo* hergestellt, bei der Luftbadtemp. von 120—170° und 0,1 Torr destilliert und als rotes Öl, Ausb. 69% d. Th., erhalten.

IR-Spektrum in CCl_4, 0,1 Mol/l: ν-OH frei: 3617 cm^{-1}; ν-OH assoz.: 3575 cm^{-1}.

Die Assoziation ist intramolekular, weil sie bis zu einer Verdünnung von 0,005 Mol/l bestehen bleibt.

ν-OH assoz.: 3470 cm^{-1}. Die Assoziation ist intermolekular und verschwindet bei weiterer Verdünnung.

Die IR-Spektren wurden in einem IR-Spektrographen der Firma Perkin-Elmer 12C/112 mit CaF_2-Optik aufgenommen. Wir danken Herrn *K. Wiltschke* für die Aufnahmen und ihre Diskussion.

Sämtliche Analysen wurden von Herrn *J. Zak* im Mikroanalytischen Laboratorium des I. Chemischen Universitätsinstitutes ausgeführt.

Der Chemischen Fabrik Promonta G. m. b. H., Hamburg, danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Zur Kenntnis des Trichlormethylsulfenylchlorids

Von

V. Prey und **E. Gutschik**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 24. Juni 1959)

Die Addition von Trichlormethylsulfenylchlorid an ungesättigte Bindungen in alicyclischen und heterocyclischen Ringen wurde versucht. Die Reaktion, die vermutlich radikalisch verläuft, wird besser durch UV-Bestrahlung als durch Benzoylperoxyd katalysiert.

Die Chemie des Trichlormethylsulfenylchlorids (TMS) hat in den letzten Jahren, besonders seit *Kittleson*[1] das N-(Trichlormethylthio)-tetrahydrophthalimid, genannt Captan, SR-406 oder Orthocide entdeckte, große Fortschritte gemacht[2].

Auch die Anlagerung von (TMS) an aliphatischen Doppelbindungen wurde versucht[3] und die Anlagerungsprodukte an Allyläther, Allylacetat und Diisobutylen beschrieben. Die bei der Reaktion von (TMS) mit Styrol[4] und Vinyl-cyclohexen entstehenden Reaktionsprodukte wurden nicht weiter untersucht, so daß über die dabei gebildeten Verbindungen, außer Vermutungen, keine chemischen und physikalischen Angaben aufscheinen.

Wir studierten die Möglichkeit, (TMS) durch Anlagerung an ungesättigte Bindungen in alicyclische und heterocyclische Ringe einzuführen.

Da es sich dabei offenbar um radikalische Reaktionsmechanismen handelt, versuchten wir, Benzoylperoxyd als Katalysator zu verwenden, wie dies schon bei den Anlagerungen von (TMS) an Styrol beschrieben wurde. Wir mußten aber feststellen, daß die Abtrennung von überschüssi-

---

[1] *A. R. Kittleson*, US-Patent Nr. 2553770 (1951); Chem. Abstr. **45**, 6791 i.

[2] *G. Sosnovsky*, Chem. Rev. **58**, 509 (1958).

[3] *A. R. Kittleson* und *H. L. Yowell*, US-Patent Nr. 2553772 (1951); Chem. Abstr. **45**, 7292 f.

[4] *W. P. Ter Horst*, US-Patent Nr. 2696502 (1954); Chem. Abstr. **49**, 3463 g.

gem Peroxyd nicht immer leicht möglich ist und führten daher eine zweite Versuchsreihe unter denselben Versuchsbedingungen, aber unter Bestrahlung mit UV-Licht durch.

Wir erhielten in fast allen Fällen größere Ausbeuten und reinere Produkte.

Es gelang uns so, (TMS) an Styrol, Cyclohexen, Cumaron, Hexachlordihydrothiophen und Inden sowohl mit Benzoylperoxyd als auch unter Bestrahlung mit UV-Licht anzulagern, die Produkte durch Destillation zu reinigen und durch Analyse zu charakterisieren. Dabei sind natürlich für die unsymmetrisch gebauten Verbindungen zwei strukturisomere Formeln möglich.

Weiters addiert sich (TMS) an die Doppelbindungen z. B. von Maleinsäureanhydrid, Phenanthren und andere mehr, doch gelang es bisher nicht, die dabei entstehenden Reaktionsprodukte rein darzustellen, da die Abtrennung der Ausgangsstoffe nicht gelang; wir werden darüber später mehr berichten.

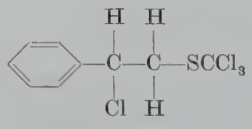
Experimenteller Teil

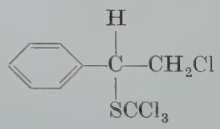
1. Anlagerung an Styrol

a) 10,5 g Styrol (0,1 Mol) wurden durch Destillation vom Inhibitor getrennt und mit 18,6 g (TMS) (0,1 Mol) in einem Kolben aus Uviolglas, der mit einem eingeschliffenen Rückflußkühler versehen war, 8 Stdn. lang mit einer UV-Lampe bestrahlt. Dann wurde der dunkle Kolbeninhalt von nicht umgesetzten Produkten durch Destillation im Wasserstrahlpumpenvakuum befreit; aus dem Rückstand wurden durch Fraktionieren (= 15,7 g 54% d. Th.) des bei 116—120° C/0,23 mm siedenden Reaktionsproduktes als gelbe Flüssigkeit erhalten.

$C_9H_8Cl_4S$. Ber. S 11,08, Cl 48,80. Gef. S 11,21, Cl 49,22.

Für die Struktur der Verbindung sind zwei Formeln möglich:





b) 10,5 g Styrol (0,1 Mol) wurden durch Destillation vom Inhibitor befreit, mit 18,6 g (TMS) (0,1 Mol) und 1 g Benzoylperoxyd vermischt und 8 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Die Aufarbeitung ergab 11,8 g (40,6% d. Th.) des Anlagerungsproduktes.

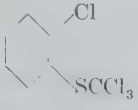
2. Anlagerung an Cyclohexen

a) 8,2 g Cyclohexen (0,1 Mol) und 18,6 g (TMS) (0,1 Mol) wurden (wie bei Versuch 1) 6 Stdn. mit einer UV-Lampe bestrahlt. Auch hier färbte sich der Kolbeninhalt dunkel. Nach dem Abdestillieren unumgesetzter Ausgangsstoffe im Wasserstrahlpumpenvakuum verblieb ein dunkel gefärbter Rück-

stand. Eine Destillation bei 0,17 mm Hg ergab eine gelbe Flüssigkeit, die bei 89—93° C überging. Ausbeute 12,7 g (47,4% d. Th.).

$C_7H_{10}Cl_4S$. Ber. S 11,86, Cl 52,99. Gef. S 12,40, Cl 53,52.

b) Wurden 8,2 g Cyclohexen und 18,6 g (TMS) mit 1 g Benzoylperoxyd 6 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt, so betrug die Ausbeute 7,0 g (26,2% d. Th.).

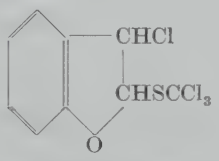


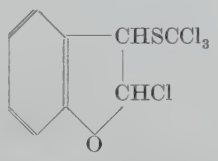
3. Anlagerung an Cumaron

a) 11,8 g Cumaron (0,1 Mol) und 18,6 g (TMS) (0,1 Mol) wurden 10 Stdn. lang der Einwirkung von UV-Strahlen ausgesetzt und dann verbliebenes Cumaron und Perchlormethylmercaptan bei ca. 10 mm Hg abdestilliert. Dieses Destillat wurde nochmals 20 Stdn. mit UV-Licht bestrahlt. Aufarbeitung durch fraktionierte Destillation ergab 6,5 g (21,4% d. Th.) einer bei 77—80° C/0,25 mm siedenden gelben Flüssigkeit.

$C_9H_6Cl_4OS$. Ber. S 10,55, Cl 46,71. Gef. S 11,20, Cl 47,82.

Für die Struktur der Verbindung sind zwei Formeln möglich:



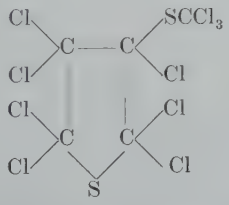


b) 11,8 g Cumaron (0,1 Mol) und 18,6 g (TMS) (0,1 Mol) wurden mit 1 g Benzoylperoxyd 6 Stdn. im siedenden Wasserbad umgesetzt. Ausb. 4,8 g (15,8 % d. Th.).

4. Anlagerung an Hexachlor-dihydrothiophen

a) 29,3 g Hexachlor-dihydrothiophen (0,1 Mol) wurden mit 18,6 g (TMS) (0,1 Mol) gemischt und 20 Stdn. lang mit UV-Licht bestrahlt. Im Gegensatz zu den vorstehenden Versuchen färbte sich der Kolbeninhalt hierbei nicht dunkel. Nach Abdestillieren des Hexachlor-dihydrothiophens (Sdp.$_{1,5}$ 90 bis 92° C) im Vakuum wurde durch Destillation bei 0,10 mm Hg eine bei 78—82° C siedende gelbe Flüssigkeit erhalten. Ausb. 22,4 g (46,7% d. Th.).

$C_5Cl_{10}S_2$. Ber. S 13,39, Cl 74,03. Gef. S 13,02, Cl 73,58.



b) 29,3 g Hexachlor-dihydrothiophen (0,1 Mol) und 18,6 g (TMS) (0,1 Mol) wurden mit 20 ccm Benzol vermischt und nach Zusatz von 1 g Benzoylperoxyd

8 Stdn. im siedenden Wasserbad erwärmt. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wie beim vorstehenden Versuch wurden 25,0 g der Substanz erhalten (50,2% d. Th.).

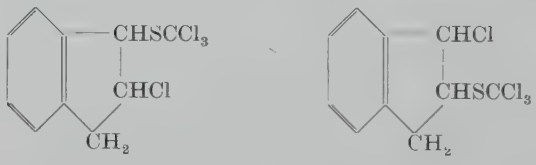
5. Anlagerung an Inden

a) Es gelang nicht, durch Bestrahlung mit UV-Licht die Anlagerungsverbindung des (TMS) an Inden darzustellen. Während der Bestrahlung war eine Entwicklung von HCl-Dämpfen bemerkbar.

b) 11,6 g Inden (0,1 Mol) und 18,6 g (TMS) (0,1 Mol) wurden mit 40 ccm Benzol (trocken) und 1 g Benzoylperoxyd 6 Stdn. am Rückflußkühler im siedenden Wasserbad erwärmt und die unumgesetzten Ausgangsstoffe im Wasserstrahlpumpenvakuum abdestilliert. Die Destillation des Rückstandes bei 0,17 mm Hg ergab eine gelbe, bei 76—79° C siedende Flüssigkeit. Ausb. 5,1 g (16,9% d. Th.).

$C_{10}H_8Cl_4S$. Ber. S 10,62, Cl 47,02. Gef. S 10,34, Cl 47,01.

Für die Struktur der Verbindung sind zwei Formeln möglich:



Über 4-Methyl-glucose und eine Synthese der 4-Methyl-glucuronsäure

Von

A. Wacek, W. Limontschew, F. Leitinger, F. Hilbert und **W. Oberbichler**

Aus dem Institut für Organische und Organisch-chemische Technologie und dem Institut für Holzchemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 25. Juni 1959)

Aus dem 4-Methyl-3,6-diacetylglucal wurde nach *B. Helferich* und Mitarb. durch Anlagerung von Phenanthrenchinon die Epimerisierung zum Derivat der 4-Methyl-glucose durchgeführt, um eine Entstehung von Epimeren mit Sicherheit auszuschließen. — Ferner wird die katalytische Luftoxydation des 4-Methyl-β-benzylglucosids zur entsprechenden Uronsäure beschrieben, aus der durch hydrierende Abspaltung die freie 4-Methyl-glucuronsäure gewonnen wurde.

Die 4-Methyl-glucose ist als einzige der bekannten Monomethyl-glucosen nur in sirupöser Form erhalten worden[1], während alle anderen gut kristallisieren. Der Verdacht, daß geringe Beimengungen isomerer Monomethyl-glucosen, die auf Grund der bisherigen Synthesen möglich gewesen wären und schwer trennbar sind, den bekannten Derivaten der 4-Methyl-glucose beigesellt sind, konnte durch eine weitere Synthese[2] entkräftet werden, bei der eine Methylierung an anderer Stelle als am Kohlenstoffatom 4 ausgeschlossen war. Ein auf diesem Weg hergestelltes 4-Methyl-2,3,6-triacetyl-β-D-methylglucosid stimmte in allen Eigenschaften mit dem von *P. A. Levene* und *A. L. Raymond*[3] und von *J. Munro* und *E. G. V. Percival*[4] beschriebenen Produkt überein, so daß auch die

[1] a) *E. J. Bourne* und *S. Peat*, Adv. Carbohydrate Chem. **5**, 145 (1950); b) *D. I. McGilvray*, J. Chem. Soc. [London] **1952**, 3648; c) *J. Kenner* und *G. N. Richards*, J. Chem. Soc. [London] **1955**, 1810; d) *H. O. Bouveng, B. Lindberg* und *O. Theander*, Acta Chem. Scand. **11**, 1788 (1957).

[2] *A. Wacek, W. Limontschew* und *F. Leitinger*, Mh. Chem. **88**, 948 (1957).

[3] *P. A. Levene* und *A. L. Raymond*, J. Biol. Chem. **97**, 763 (1932).

[4] *J. Munro* und *E. G. V. Percival*, J. Chem. Soc. [London] **1935**, 873.

Methylierung an Stelle 4 gesichert war. Die Synthese ging vom 4-Methyl-D-mannosan-(1,5)-β-(1,6) aus und erforderte eine Epimerisierung über das entsprechende Glucal, die mit Perbenzoesäure durchgeführt worden war.

Nach den Erfahrungen von *P. A. Levene* und *A. L. Raymond*[5] und *P. A. Levene* und *R. S. Tipson*[6], erhält man bei dieser Arbeitsweise, wenn man von einem in Stelle 3 veresterten Glucal ausgeht, ausschließlich ein Derivat der Glucose. Um aber mit voller Sicherheit auch eine spurenweise Entstehung des epimeren Zuckers (Mannose) auszuschließen, führten wir die Umwandlung des 4-Methyl-3,6-diacetylglucals in das entsprechende Glucosederivat auch noch nach der von *B. Helferich* und Mitarbeitern[7, 8] eingeführten Arbeitsweise über das Phenanthrenchinonaddukt durch. Nach Ozonisierung des kristallisierten Adduktes und Verseifung des entstandenen sirupösen Diphensäureesters entstand die 4-Methyl-glucose als farbloser Sirup. Die Substanz erwies sich papierchromatographisch als vollkommen einheitlich.

Da auf dem geschilderten Weg kein Zweifel über die Stellung der Methylgruppe bestehen kann, noch auch eine Beimengung des Epimeren möglich ist, ist erwiesen, daß tatsächlich auch in reinster Form die 4-Methyl-glucose als einzige pyranoide Monomethyl-glucose nicht kristallin ist.

Für die beabsichtigte Synthese der 4-Methyl-glucuronsäure wurden aber größere Mengen 4-Methyl-glucose benötigt. Die bisher beste Darstellungsweise von Uronsäuren, die katalytische Luftoxydation nach *C. L. Mehltretter*[9] hat den Schutz der glucosidischen Gruppe zur Bedingung, was weitere präparative Stufen erfordert, auch überschreiten die Ausbeuten bei der Oxydation nicht 55%. Wir wählten daher zur Herstellung von 4-Methyl-glucose bzw. ihrer Glucoside den schon von *E. Pacsu* und *R. Schinle*[10, 11] eingeschlagenen Weg, den wir in einigen Punkten modifizierten. Die Kontrolle der vollständigen Abtrennung Isomerer war durch das oben geschilderte reinste Produkt gegeben, dessen Synthese aber zu umständlich und zeitraubend war.

E. Pacsu geht vom Glucose-dibenzylmercaptal aus, das mit Aceton ein Gemisch der 5,6-Mono-isopropylidenverbindung und der 2,3,5,6-Di-isopropylidenverbindung ergibt. Bei der Methylierung entsteht daher neben der gewünschten 4-Methylverbindung auch, allerdings in wesentlich geringerer Menge, die 2-Methylverbindung. Nach Abspaltung der Isopropylidengruppen ließen sich die beiden Verbindungen nach einem im

[5] *P. A. Levene* und *A. L. Raymond*, J. Biol. Chem. **88**, 513 (1930).
[6] *P. A. Levene* und *R. S. Tipson*, J. Biol. Chem. **93**, 631 (1931).
[7] *B. Helferich* und *E. v. Gross*, Chem. Ber. **85**, 531 (1952).
[8] *B. Helferich*, *E. N. Mulcahy* und *H. Ziegler*, Chem. Ber. **87**, 233 (1954).
[9] *C. L. Mehltretter*, *B. H. Alexander*, *R. L. Mellies* und *C. E. Rist*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2424 (1951).
[10] *E. Pacsu*, Chem. Ber. **57**, 849 (1924); **58**, 1455 (1925).
[11] *R. Schinle*, Chem. Ber. **64**, 315 (1932).

experimentellen Teil näher beschriebenen Gang vollkommen trennen und das kristallisierte Mercaptal der 4-Methyl-glucose reinst gewinnen.

Versuche, dieses direkt zur Uronsäure zu oxydieren, schlugen fehl. Da die Oxydation des Dibenzylmercaptals der unsubstituierten Glucose ebenso mißlang, ist wohl, wie zu erwarten war, die Mercaptogruppe die Ursache. Wir spalteten daher mit Quecksilber(II)-acetat die Mercaptogruppe ab, acetylierten die freie 4-Methyl-glucose, führten sie in das Acetobromderivat und nach *B. Helferich* und *K. F. Wedemeyer*[12] in das kristallisierende β-Benzyl-glucosid über. Das Benzyl-derivat wählten wir deshalb, weil bei der später beabsichtigten Abspaltung der glucosidischen Gruppe zur Erlangung der freien 4-Methyl-glucuronsäure die Gefahr einer Decarboxylierung[13, 14] bestand, falls die Spaltung mit verdünnter Säure vorgenommen werden muß. Die Benzylgruppe ist aber durch katalytische Hydrierung leicht zu entfernen.

Das Triacetat des 4-Methyl-benzylglucosids wurde nach *H. Zinner* und Mitarbeitern[15] entacetyliert und ergab das ebenfalls kristalline 4-Methyl-β-D-benzylglucosid.

Dieses wurde nach *C. L. Mehltretter*[9] mit Pt-Kohle unter Luftzufuhr oxydiert. Man bekommt in einer Ausbeute von ungefähr 50% das β-Benzylglucosid der 4-Methyl-glucuronsäure. Durch katalytische Hydrierung mit Pd-Kohle wird die Benzylgruppe abgespalten und nahezu quantitativ die freie 4-Methyl-glucuronsäure als farbloser Sirup erhalten.

Experimenteller Teil

Phenanthrenhydrochinon-4-methyl-3,6-diacetyl-β-D-glucosid-anhydrid

4-Methyl-3,6-diacetylglucal: Zur Darstellung des von uns bereits beschriebenen 4-Methyl-3,6-diacetylglucals[2] gingen wir von der 4-Methyl-1,2,3,6-tetraacetyl-D-mannose (1,5)[2] aus, die wir jetzt aber nach einer von *B. Iselin* und *T. Reichstein*[16] für das Rhamnal ausgearbeiteten Methode in einfacherer Weise und mit besserer Ausbeute in das 4-Methyl-diacetylglucal überführten.

10 g 1,2,3,6-Tetraacetyl-4-methyl-D-mannose-(1,5) wurden in 2,5 ccm Eisessig und 2,5 ccm Essigsäureanhydrid gelöst, bei 0° C mit einer ebenfalls eisgekühlten 30proz. HBr-Eisessiglösung versetzt und nach 2stdg. Stehen bei Zimmertemp. in folgendes Reaktionsgemisch eingetragen: In eine auf — 10° gekühlte Lösung von 25 g Natriumacetat-trihydrat in 60 ccm 50proz. Essigsäure wurden unter ständigem Rühren 18 g Zinkstaub und danach eine Lösung von 1,8 g $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ in 5,5 ccm Wasser gegeben. Nach vollständiger Reduktion der Kupferionen begann man die klare Lösung der 4-Methyl-acetobrommannose langsam einzutropfen, wobei die Reaktionstemp. — 10° C nicht überschreiten darf. Nach ca. 20 Min. war die Zugabe beendet und nach

[12] *B. Helferich* und *K.-F. Wedemeyer*, Liebigs Ann. **563**, 139 (1949).
[13] *F. Ehrlich* und *R. Guttmann*, Chem. Ber. **66**, 220 (1933).
[14] *E. Hardegger* und *D. Spitz*, Helv. Chim. Acta **32**, 2165 (1949).
[15] *H. Zinner*, *H. Nimz* und *H. Venner*, Chem. Ber. **91**, 638 (1958).
[16] *B. Iselin* und *T. Reichstein*, Helv. Chim. Acta **27**, 1146 (1944).

weiteren 3stg. starkem Rühren bei —10° C wurde aufgearbeitet. Das feinverteilte Zn wurde rasch abgesaugt und mit vorgekühlter 50proz. Essigsäure nachgewaschen, wobei das Filtrat in einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt wurde. Nach mehrmaligem Ausschütteln mit Chloroform wurde der Extrakt sorgfältig mit $NaHCO_3$ neutralisiert und nach dem Trocknen über Na_2SO_4 i. Vak. eingeengt. Der verbleibende farblose Sirup wurde aus Äther unter Tiefkühlung umkristallisiert. Ausb. 4,2 bis 5 g (60—70% d. Th.).

Phenanthrenchinonaddukt: 3,2 g 4-Methyl-3,6-diacetylglucal wurden mit 2,74 g fein pulverisiertem Phenanthrenchinon in 250 ccm absol. Benzol suspendiert und bei Zimmertemp. bis zur vollständigen Lösung des Chinons unter starkem Rühren mit einer wassergekühlten UV-Lampe (Hanau PL 313) belichtet. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde die Belichtung noch einige Zeit fortgesetzt, die klare, orangegefärbte Benzollösung, die deutlich nach Essigsäure roch, unter vermindertem Druck eingeengt. Als Rückstand verblieb ein rotbrauner, nicht kristallisierbarer Sirup, der durch Verseifung nach *G. Zemplén* mit Natriummethylat das gut kristallisierbare Phenanthrenhydrochinon-4-methyl-β-D-glucosidanhydrid ergab. Aus Essigester erhält man weiße Nadeln. Ausb. 1,2 g (25% d. Th.), Schmp. 243—244°.

$C_{21}H_{20}O_6$ (368,39). Ber. C 68,46, H 5,47, OCH_3 8,43.
Gef. C 68,41, H 5,37, OCH_3 8,41.

Durch anschließende Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin erhält man in fast quantitativer Ausbeute das gut kristallisierbare Phenanthrenhydrochinon-4-methyl-3,6-diacetyl-β-D-glucosidanhydrid. Schmp. 146 bis 147° C.

$C_{25}H_{24}O_8$ (452,47). Ber. C 66,35, H 5,35, OCH_3 6,86.
Gef. C 66,24, H 5,41, OCH_3 6,70.

Verschiedene Versuche, das acetylierte Addukt direkt nach der Belichtung aus der Benzollösung kristallin zu isolieren, waren erfolglos; es muß zur Reinigung der Umweg über das verseifte Produkt eingeschlagen werden.

4-Methylglucose

1,1 g Phenanthrenhydrochinon-4-methyl-3,6-diacetylglucosidanhydrid wurden in einem Gemisch von 12 ccm Essigester, 5 ccm Methanol und 0,5 ccm Wasser gelöst und unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung, ungeachtet der wieder teilweise ausflockenden Substanz, bis zur vollständigen Lösung mit Ozon (Luft mit 2,5% Ozongehalt, ca. 12 l/h) oxydiert. Nach Entfernung der Kältemischung wurde durch die klare Lösung noch einige Minuten bei 0° C Ozon durchgeleitet. Die sich allmählich gelb färbende Lösung wurde unter vermindertem Druck zum Sirup eingedampft. Nach sorgfältigem Trocknen über P_2O_5 im Vakuumexsikkator erhielt man durch Verseifung nach *Zemplén* aus der wässrigen Phase nach Kochen mit Tierkohle einen farblosen Sirup. Ausb. 0,36 g (75% d. Th.). Die papierchromatographische Untersuchung (Lösungsmittel: n-Butanol/Äthanol/Wasser = 5:1:4, Entwickler: Anilinphthalat) ließ keine Verunreinigung durch einen isomeren Zucker erkennen und erwies sich mit der 4-Methylglucose nach *R. Schinle*[11] als identisch.

Das aus dem Sirup hergestellte Osazon schmolz bei 157°; der Mischschmelzpunkt mit dem Osazon der 4-Methylglucose nach *R. Schinle* zeigte keine Depression.

Herstellung der 2- und 4-Methyl-glucosedibenzylmercaptale

Das Gemisch der beiden Mercaptale wurde nach den Angaben von *E. Pacsu*[10] bzw. *R. Schinle*[11] hergestellt. Nach Abspaltung der Isopropylidengruppen

und Abtrennung der Hauptmenge des 2-Methylisomeren wurde die alkohol. Lösung mit Wasser versetzt und dadurch der Rest des Gemisches ausgefällt. Dieser wurde gut getrocknet und aus Benzol (etwas Tierkohle) umkristallisiert. Nach dreimaliger Wiederholung erhielten wir mit geringsten Verlusten vollkommen reines 4-Methyl-glucosedibenzylmercaptal (Schmp. 96.5°).

Umwandlung des Mercaptals in die freie 4-Methyl-glucose (I): 20 g 4-Methyl-glucosedibenzylmercaptal wurden mit 54 g Hg(II)-Acetat trocken gut gemischt und mit 250 ccm Wasser versetzt. Nach vorerst klarer Lösung trat nach kurzer Zeit Trübung auf und das Hg-Mercaptid fiel aus. Es wurde weitere 24 Stdn. bei Zimmertemp. gerührt und dann der Niederschlag abfiltriert und gewaschen. In der Lösung wurde das überschüssige Hg(II)-Acetat mit H_2S gefällt, abfiltriert und die klare Lösung kurz mit Tierkohle geschüttelt. Hierauf wurde im Vak. bei 40° eingeengt. Der sirupöse Rückstand wurde mit 100 ccm Alkohol versetzt und dieser wieder im Vak. bis zum konstanten Gewicht abdestilliert. Nach dreimaliger Wiederholung waren die letzten Reste Essigsäure entfernt. Die Umsetzung mit Quecksilberacetat hat gegenüber dem Chlorid den Vorteil, daß die Essigsäure ohne vorherige Neutralisierung rasch und schonend entfernt werden kann; sie geht quantitativ über und die verbleibende 4-Methylglucose ist vollkommen farblos. Ausb. 11 g.

4-Methyl-β-D-benzylglucosid (IV): a) 10,1 g 4-Methyl-glucose wurden in 60 ccm Pyridin-Essigsäureanhydrid (1:1) acetyliert. Nach 12stdg. Stehen wurde im Vak. abdestilliert, noch dreimal zur Entfernung des Pyridins je 30 ccm Eisessig zugefügt und bis zur Gewichtskonstanz im Vak. bei 60° abgetrieben. Schwachgelblicher Sirup, 18 g (II a).

b) Dieser Sirup wurde in 15 ccm Eisessig gelöst und mit 30 ccm Eisessig, bei 0° mit HBr gesättigt, versetzt. Nach 2stdg. Stehen bei Zimmertemp. wurde mit 200 ccm Chloroform versetzt und in einem Scheidetrichter auf Eis gegossen. Die wäßrige Schicht wurde mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt, die vereinigten Chloroformlösungen mehrmals mit Wasser und schließlich einmal mit verd. $NaHCO_3$-Lösung gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingeengt ($CaCl_2$-Rohr auf der Kapillare). Der Rückstand (17,5 g) war ein gelblicher Sirup (II b).

c) 17,5 g von II b wurden in der Kälte mit 120 ccm Benzylalkohol versetzt und mit 2,5 g Zinkoxyd 48 Stdn. geschüttelt. Das Gemisch wurde über Tierkohle filtriert und der Benzylalkohol quantitativ mit Wasserdampf abgetrieben. Beim Erkalten erstarrte das 4-Methyl-2,3,6-triacetyl-β-D-benzylglucosid (III) kristallin. Ausb. 15,5 g. Aus Alkohol farblose Kristalle. Schmp. 97°. $[\alpha]_D^{18} = -54{,}7$ ($c = 1$ in Alkohol).

$C_{20}H_{26}O_9$ (410,43). Ber. C 58,53, H 6,39, OCH_3 7,56.
Gef. C 58,59, H 6,44, OCH_3 7,59.

d) Die Abspaltung der Acetylgruppen aus dem Triacetat erfolgte nach *H. Zinner* und Mitarb.[15] mit n/50-Bariummethylatlösung. Aus 10 g Triacetat wurden 7,1 g rohes Glucosid erhalten (100% d. Th.). Aus Essigester farblose Nadeln, Schmp. 124°. $[\alpha]_D^{18} = -43{,}5$ ($c = 1$ in Wasser).

$C_{14}H_{20}O_6$ (284,31). Ber. C 59,14, H 7,09, OCH_3 10,91.
Gef. C 59,08, H 7,18, OCH_3 10,91.

Oxydation des Glucosids zum β-D-Benzylglucosid der 4-Methyl-glucuronsäure (V a): Die Oxydation wurde nach *C. L. Mehltretter*[9] durchgeführt. 5 g 4-Methyl-β-D-benzylglucosid wurden in 100 ccm Wasser gelöst, 3 g Pt-Kohle-Kata-

lysator und 0,5 g $NaHCO_3$ zugefügt und am Wasserbad bei 60° unter starkem Rühren ein lebhafter Luftstrom durchgeleitet. Durch ständiges Zugeben von Bicarbonat — beginnend nach einigen Stdn. — muß der pH-Wert ständig auf 7 bis 8 gehalten werden. Nach Verbrauch der theoretischen Bicarbonatmenge wurde der Versuch abgebrochen und abfiltriert. Nach Zugabe einer kleinen Menge Bicarbonat wurde die wäßrige Lösung mit Essigester im Extraktor von noch vorhandenem Ausgangsmaterial befreit (wiedergewonnen 1 g), mit verd. H_2SO_4 angesäuert und wiederum mehrmals mit Essigester ausgeschüttelt. Nach Trocknung mit Na_2SO_4 und Abdestillieren des Lösungsmittels verblieb ein wachsgelber Sirup, der in Äther gelöst und mit Tierkohle in der Kälte entfärbt wurde. Ausb. 2,6 g. Die Substanz ist stark hygroskopisch.

$C_{14}H_{18}O_7$ (298,29). Ber. C 56,37, H 6,08, OCH_3 10,40.
Gef. C 56,44, H 6,62, OCH_3 10,51.

Zur Identifizierung wurden 0,5 g dieses Sirups mit 30 ccm 2proz. methanol. HCl 48 Stdn. bei 0° verestert. Die Salzsäure wurde mit Ag_2CO_3 neutralisiert und der Methylalkohol i. Vak. abdestilliert. Der verbleibende Sirup Vb wurde in 30 ccm bei 20° mit NH_3 gesättigtem Methanol gelöst und 12 Stdn. bei Zimmertemp. belassen. Nach Abdestillieren des Methanols verblieben 0,45 g einer schwach gelblichen, festen Substanz, die, zweimal aus Dioxan umkristallisiert, das farblose 4-Methyl-β-D-benzyl-glucuronsäureamid (Vc) vom Schmp. 216 ergab. $[\alpha]_D^{18} = -65{,}8$ ($c = 1$ in Alkohol).

$C_{14}H_{19}O_6N$ (297,31). Ber. C 56,56, H 6,44, N 4,71, OCH_3 10,44.
Gef. C 56,52, H 6,52, N 4,75, OCH_3 10,48.

4-Methyl-glucuronsäure (VI): Aus 1 g 4-Methyl-β-D-benzylglucuronosid wurde die Benzylgruppe hydrierend unter Verwendung von Pd-Kohle in wäßr. Lösung abgespalten. Das Wasser wurde i. Vak., zum Schluß unter zweimaliger Zugabe von Methylalkohol, abdestilliert. Der Rückstand wurde in Methylalkohol aufgenommen und mit Tierkohle geschüttelt. Nach Entfernung des Methanols hinterblieb die 4-Methyl-glucuronsäure als äußerst hygroskopische, in vollkommen trockenem Zustand farblose, glasige Substanz.

$C_7H_{12}O_7$ (208,17). Ber. C 40,39, H 5,81, OCH_3 14,91.
Gef. C 40,55, H 6,09, OCH_3 14,85.

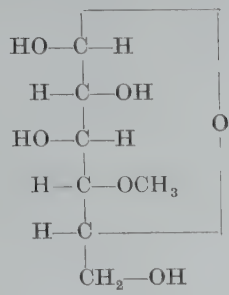
Zur Identifizierung wurde über das Methylglucosid des Methylesters VIIa in das schon bekannte Säureamid[17] des α-Methylglucosids der 4-Methyl-glucuronsäure übergeführt: 0,5 g 4-Methylglucuronsäure wurden in 40 ccm 3proz. methanol. HCl 8 Stdn. am Wasserbad gekocht und nach weiteren 12 Stdn. bei Zimmertemp. mit Ag_2CO_3 neutralisiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie bei dem früher beschriebenen Amid. Ausb. 0,45 g, Schmp. 203 –216°. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Äthylalkohol erhielten wir das schwer lösliche Amid (VIIb) des 4-Methyl-α-D-methyl-glucuronosids in dicken Platten vom Schmp. 236°[17]. $[\alpha]_D^{18} = +149{,}6$ ($c = 1$ in Wasser).

$C_8H_{15}O_6N$ (221,21). Ber. C 43,43, H 6,84, OCH_3 28,06, N 6,33.
Gef. C 43,36, H 6,92, OCH_3 27,85, N 6,27.

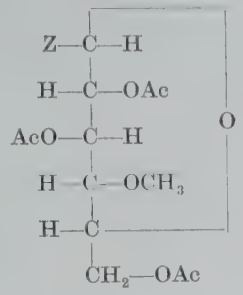
Die Arbeit wurde zum Teil mit Mitteln durchgeführt, die über Veranlassung des „Verbandes Selbständiger Wirtschaftstreibender", Graz, zur Verfügung gestellt wurden, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

[17] a) *F. Smith*, J. Chem. Soc. [London] **1951**, 2646; b) *J. K. N. Jones* und *L. E. Wise*, J. Chem. Soc. [London] **1952**, 2750.

Formelübersicht

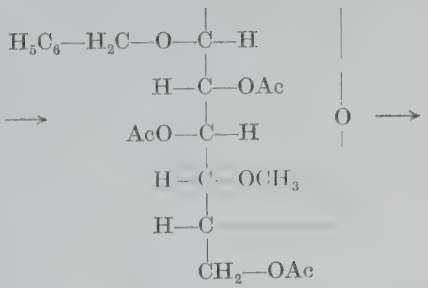


I flüssig

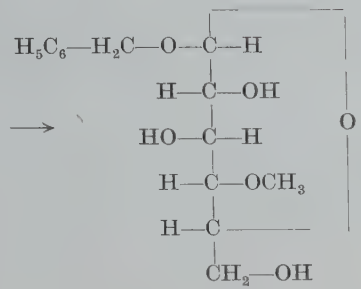


II

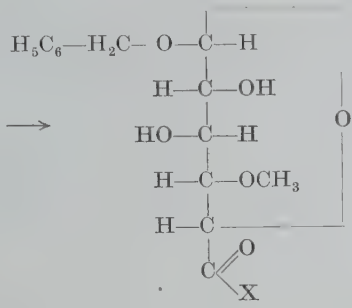
a: Z = AcO, flüssig
b: Z = Br, flüssig



III Schmp. 97°

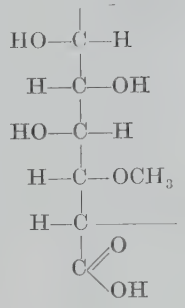


IV Schmp. 124°

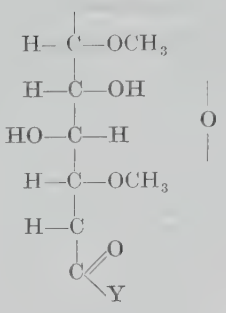


V

a: X = —OH, flüssig
b: X = —OCH_3, flüssig
c: X = —NH_2, Schmp. 216°



VI



VII

a: Y = —OCH_3, flüssig
b: Y = —NH_2, Schmp. 236°

Über 4-Methyl-glucuronsäure

Von

A. Wacek, F. Leitinger und **P. Hochbahn**

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie und dem Institut für Holzchemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 25. Juni 1959)

Ausgehend von α-Methyl- bzw. β-Benzyl-2,3-dibenzylglucosiden werden zwei verhältnismäßig einfache Wege zur Herstellung der entsprechenden 4-Methyluronsäure und etlicher ihrer Derivate beschrieben. Dadurch war es möglich, über ausschließlich gut kristallisierende und billig herstellbare Zwischenstufen zu einer sehr reinen 4-Methyl-glucuronsäure zu gelangen. — Auch zur Gewinnung einer vollkommen reinen 4-Methylglucose wär derselbe Weg brauchbar.

Obwohl der in der vorstehenden Mitteilung[1] angegebene Weg zur Herstellung der 4-Methylglucuronsäure auch größere Mengen herzustellen erlaubt, erfordert er doch eine ziemliche Anzahl von Zwischenstufen, von denen etliche nicht kristallisierbar und destillierbar sind. Wir versuchten daher, noch auf zwei anderen Wegen Synthesen für diese Verbindung aufzufinden, die auch noch den Vorteil versprachen, gleich zu Glucosiden der Uronsäure zu gelangen, ohne daß der Umweg über das Dibenzylmercaptal eingeschlagen werden muß.

Aus 2,3-Dibenzyl-α-D-methylglucosid (I)[2] wurde durch Oxydation nach *C. L. Mehltretter*[3] bzw. *K. Heyns* und *H. Paulsen*[4] die entsprechende Uronsäure (II) hergestellt. Diese wurde in den gut kristallisierenden Methylester (III) übergeführt und dieser dann in der einzigen freien Hydro-

[1] *A. Wacek, W. Limontschew, F. Leitinger, F. Hilbert* und *W. Oberbichler*, Mh. Chem. **90**, 555 (1959).

[2] *K. Freudenberg* und *E. Plankenhorn*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 624 (1940).

[3] *C. L. Mehltretter, B. H. Alexander, R. L. Mellies* und *C. E. Rist*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2424 (1951).

[4] *K. Heyns* und *H. Paulsen*, Chem. Ber. **88**, 188 (1955).

xylgruppe in Stelle 4 methyliert. Der flüssige methylierte Ester (IV) konnte in guter Ausbeute in das kristallisierte Säureamid umgewandelt werden.

Durch Hydrierung des destillierten Esters (IV) wurden die beiden Benzylgruppen abgespalten und auch dieser Ester (V) in das Amid umgesetzt. Das kristallisierte Produkt stimmte in allen Punkten mit dem schon bekannten aus Naturstoffen isolierten Amid des α-Methylglucosids der 4-Methylglucuronsäure[5] überein.

Zur Herstellung der freien 4-Methylglucuronsäure wurde vom 2,3-Dibenzyl-β-D-benzylglucosid (VI)[6] ausgegangen, dieses in Stellung 6 trityliert und dann in Stelle 4 methyliert (XI—XIII). Mit Ausnahme der Tritylprodukte sind alle Zwischenstufen gut kristallisiert. Nach Abspaltung des Tritylrestes erhält man das ebenfalls gut kristallisierende β-Benzylglucosid der 4-Methyl-2,3-dibenzylglucose (XIII). Dieses läßt sich nach *C. L. Mehltretter* bzw. *K. Heyns* und *H. Paulsen* (l. c.) in guter Ausbeute zur Uronsäure oxydieren (XIV).

Eine Verkürzung dieses Weges besteht darin, daß man bereits vor der Methylierung in Stelle 4 oxydiert und analog arbeitet wie bei dem oben beschriebenen α-Methylglucosid (VII—IX). Wahrscheinlich durch die bessere Wasserlöslichkeit des in Stelle 4 nicht substituierten Produktes geht die Oxydation leichter vor sich und man erhält Ausbeuten an 2,3-Dibenzyl-β-D-benzylglucuronosid (VII) bis zu 85%. Nach Veresterung der Säure mit Methylalkohol (VIII) und Verätherung der Hydroxylgruppe in Stelle 4 mit Methyljodid erhält man den Methylester des 2,3-Dibenzyl-4-methyl-β-D-benzylglucuronosids (IX). Bei nachfolgender Verseifung des Esters wird ebenfalls die substituierte Uronsäure (XIV) erhalten.

Werden die Benzylgruppen von (IX) katalytisch abhydriert, erhält man den Methylester der 4-Methylglucuronsäure (X).

Eine weitere wesentliche Vereinfachung und Verbilligung dieser Synthese ist dadurch gegeben, daß man die Methylierung des 2,3-Dibenzyl-β-D-benzylglucuronosids (VII) nicht nach *Purdie* sondern mit Dimethylsulfat vornimmt, wodurch der Umweg über den Ester erspart wird und man sofort in guter Ausbeute XIV erhält.

Die 4-Methylglucuronsäure selbst wird in quantitativer Ausbeute durch hydrierende Abspaltung der Benzylgruppen von XIV als farbloser Sirup erhalten. Er erstarrt bei intensiver Trocknung zu einer glasigen, außerordentlich hygroskopischen Masse, so daß es schwierig ist, bei der Analyse richtige Werte für den Wasserstoff zu bekommen. Kohlenstoff- und Methoxylbestimmung, sowie die Titration ergeben einwandfreie Re-

[5] a) *E. V. White*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 367 (1948); b) *F. Smith*, J. Chem. Soc. [London] **1951**, 2646; c) *J. K. N. Jones* und *L. E. Wise*, J. Chem. Soc. [London] **1952**, 2750.

[6] *A. Klemer*, Chem. Ber. **92**, 218 (1959).

sultate und auch papierchromatographisch verhält sich die Substanz einheitlich.

Dieser Weg ist für die Herstellung der freien 4-Methylglucuronsäure der beste, da Isomere ausgeschlossen sind und sämtliche Zwischenstufen in guter Ausbeute und kristallisiert erhalten werden.

Experimenteller Teil

Oxydation und Methylierung der Glucoside der 2,3-Dibenzylglucose (I—X)

Das α-Methylglucosid und seine Derivate (I—V):

2,3-Dibenzyl-α-D-methyl-glucuronosid (II): Das 2,3-Dibenzyl-α-D-methylglucosid (I) wurde nach *K. Freudenberg* und *E. Plankenhorn*[2] hergestellt. Die Oxydation wurde nach *C. L. Mehltretter*[3] bzw. *K. Heyns* und *H. Paulsen*[4] vorgenommen.

7,5 g I wurden in 300 ccm Wasser suspendiert, $^2/_3$ des Platin-Katalysators (2 g) und $^1/_3$ der theoretisch erforderlichen Menge an $NaHCO_3$ hinzugefügt. Die Temperatur darf 50° nicht übersteigen, da sonst die Substanz zu schmelzen beginnt und verklumpt. Nach ungefähr 20 Stdn. wird das letzte Drittel (1 g) des Katalysators hinzugefügt und während der ganzen Dauer der Oxydation bei lebhaftem Rühren ein schwacher Sauerstoffstrom durchgeleitet. Da bei stärkerem Gasstrom zu starkes Schäumen auftritt, ist es nicht ratsam, Luft zu verwenden. Nach Filtration wurde die nichtumgesetzte Substanz durch Extraktion mit Äther entfernt und dann mit verd. H_2SO_4 angesäuert. Die Säure (II) fällt teilweise sirupös aus und wird nach Sättigung der Mutterlauge mit NaCl mit Essigester extrahiert. Nach Aufarbeitung verbleibt ein schwachgelber Sirup (II); Ausb. 7,3 g (93% d. Th.)

Methylester des 2,3-Dibenzyl-α-D-methyl-glucuronosids (III): Die Methylierung von II in Stelle 4 wurde nach vorhergehender Veresterung der Säure mit 1proz. methylalkohol. HCl bei Zimmertemp. vorgenommen. Der Ester III ist aus verd. Alkohol umkristallisierbar, Schmp. 85°. (Ausb. 92% d. Th.); $[\alpha]_D^{18} = +63{,}5°$ (Äthanol, $c = 1{,}3$).

$C_{22}H_{26}O_7$ (402,42). Ber. C 65,66, H 6,51, OCH_3 15,44.
Gef. C 65,41, H 6,48, OCH_3 15,41.

Methylester des 2,3-Dibenzyl-4-methyl-α-D-methylglucuronosids (IV): Der Ester (3 g) wurde nach *Purdie* zweimal methyliert und ergab einen gelblichen Sirup (3 g = 82% d. Th.), der im Vak. (0,03 Torr, 170—180° Luftbad, Kugelrohr) destillierbar war und unzersetzt und farblos überging (IV). $[\alpha]_D^{18} = +83°$ (Methanol, $c = 2{,}1$).

$C_{23}H_{28}O_7$ (416,45). Ber. C 66,34, H 6,78, OCH_3 22,36.
Gef. C 66,21, H 6,81, OCH_3 22,05.

Durch Behandlung mit einer gesättigten Lösung von NH_3 in Methanol in der Kälte erhält man daraus das Säureamid. Nadeln aus verd. Aceton, Schmp. 179°, $[\alpha]_D^{18} = +79°$ (Aceton, $c = 1$).

$C_{22}H_{27}O_6N$ (401,44). Ber. C 65,83, H 6,78, N 3,49, OCH_3 15,46.
Gef. C 65,90, H 7,18, N 3,74, OCH_3 15,47.

Methylester des 1-Methyl-α-D-methylglucuronosids (V): Vom Ester IV wurden die Benzylgruppen durch katalytische Hydrierung abgespalten; 0,5 g Palladiumchlorid wurden in 30 ccm Methanol mit Wasserstoff in der Schüttelente reduziert und nach mehrmaligem Dekantieren zum vollkommen salzsäurefreien Katalysator eine Lösung von 3 g IV in 30 ccm Methanol-Essigester-Gemisch zugefügt. Die Wasserstoffaufnahme ist nach $1^1/_2$ bis 2 Stdn. beendet. Es wurde in quantitativer Ausbeute der Methylester des 4-Methyl-α-D-methylglucuronosids (V) als farbloser Sirup erhalten. Sdp.$_{0,6}$ 130—140° (Luftbad, Kugelrohr); $[\alpha]_D^{18} = +145{,}5°$ (Methanol, $c = 1$).

$C_9H_{16}O_7$ (236,22). Ber. C 45,80, H 6,83, OCH_3 39,41.
Gef. C 45,95, H 6,94, OCH_3 39,10.

Daraus wie oben das Amid, Schmp. 235—236° (Zers.). $[\alpha]_D^{17} = +150°$ (Wasser, $c = 1$).

$C_8H_{15}O_6N$ (221,22). Ber. C 43,44, H 6,83, N 6,33, OCH_3 28,06.
Gef. C 43,51, H 6,92, N 6,42, OCH_3 27,65.

Der Ester V und dieses Amid stimmen in ihren Eigenschaften mit den aus Naturprodukten gewonnenen und in der Literatur beschriebenen Substanzen überein.

Das β-Benzylglucosid und seine Derivate (VI—X)

2,3-Dibenzyl-β-D-benzyl-glucuronosid (VII): Das 2,3-Dibenzyl-β-D-benzylglucosid (VI) wurde nach *A. Klemer*[6] hergestellt. Die Oxydation und Aufarbeitung erfolgte in der oben beschriebenen Weise, nur konnte hier wegen des höheren Schmelzpunktes des Benzylglucosids bei 70° gearbeitet werden, wodurch die Oxydationszeit auf 18 Stdn. herabgesetzt wurde. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung fällt die Säure sofort kristallin aus. Aus verd. Alkohol Nadeln, Schmp. 96,5—97,5° (VII). $[\alpha]_D^{20} = -28°$ (Äthanol, $c = 1{,}6$).

$C_{27}H_{28}O_7$ (464,49). Ber. C 69,82, H 6,08. Gef. C 69,62, H 6,10.

Methylester des 2,3-Dibenzyl-β-D-benzylglucuronosids (VIII): Die Veresterung und Methylierung in Stelle 4 wurde wie bei dem Methylglucosid angegeben, vorgenommen. Der Ester VIII läßt sich aus verd. Alkohol umkristallisieren. Farblose Nadeln, Schmp. 77,5°. $[\alpha]_D^{17} = -47°$ (Chloroform, $c = 1{,}15$).

$C_{28}H_{30}O_7$ (478,52). Ber. C 70,28, H 6,33, OCH_3 6,48.
Gef. C 70,00, H 6,44, OCH_3 6,64.

Methylester des 2,3-Dibenzyl-4-methyl-β-D-benzylglucuronosids (IX): Nach Methylierung von VIII nach Purdie erhält man Nadeln (IX). Schmp. 113—113,5°. $[\alpha]_D^{18} = -17{,}5°$ (Chloroform, $c = 1$).

$C_{29}H_{32}O_7$ (492,57). Ber. C 70,87, H 6,55, OCH_3 12,61.
Gef. C 71,00, H 6,72, OCH_3 12,70.

4-Methyl-glucuronsäuremethylester (X): Die Hydrierung von IX führt zum Methylester der 4-Methylglucuronsäure (X). Nadeln aus Essigester. Schmp. 123—124°. $[\alpha]_D^{20} = +41°$ (Wasser, $c = 1$).

$C_8H_{14}O_7$ (222,19). Ber. C 43,25, H 6,35, OCH_3 27,93.
Gef. C 43,20, H 6,39, OCH_3 27,97.

2,3-Dibenzyl-4-methyl-β-D-benzylglucuronosid (XIV): Durch Verseifung von IX mit n/10-alkoholischer Kalilauge am Wasserbad (1 Stde.) wird das 2,3-Dibenzyl-4-methyl-β-D-benzylglucuronosid (XIV) erhalten. Aus verd. Alkohol Nadeln, Schmp. 146—147°. $[\alpha]_D^{17} = -22°$, (Chloroform, $c = 1$).

$C_{28}H_{30}O_7$ (478,52). Ber. C 70,28, H 6,33, OCH_3 6,48.
Gef. C 70,40, H 6,46, OCH_3 6,70.

Das gleiche Produkt (XIV) — und das ist von allen beschriebenen Synthesewegen der kürzeste und billigste — wird bei Methylierung von VII mit Dimethylsulfat in aceton. Lösung erhalten.

4,5 g (1/100 Mol) 2,3-Dibenzyl-β-D-benzylglucuronosid (VII) wurden in 60 ccm Aceton gelöst und nach Zugabe von 5,6 g (1/10 Mol) pulv. KOH am Rückflußkühler unter Rühren auf 50° erwärmt. Dann wurden portionsweise 6,3 g Dimethylsulfat (1/20 Mol) zugeführt. Nach 5 Stdn. wurde in 300 ccm Wasser gegossen und die klare orangegelbe Lösung mit verd. HCl angesäuert. Die Säure (XIV) fiel sofort kristallin aus und hatte nach zweimaligem Umkristallisieren aus verd. Alkohol den Schmelzpunkt 146—147°; Ausb. 4 g.

Der zuerst eingeschlagene Weg über die Tritylierung der primären alkohol. Hydroxylgruppe (XI—XIII) führt zum gleichen Produkt (XIV), hat aber den Nachteil, daß die beiden tritylierten Verbindungen (XI und XII) nicht kristallisiert sind.

2,3-Dibenzyl-4-methyl-β-D-benzylglucosid (XIII): 6 g 2,3-Dibenzyl-β-D-benzylglucosid (VI) und 5 g (1,1 Mol) umkristall. Triphenylchlormethan werden in 25 ccm frisch über KOH destill. Pyridin gelöst und 4 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wird soviel Wasser zugesetzt, bis nach Trübung sich die Flüssigkeit in zwei Schichten trennt. Die ölige Schicht wird unter Rühren in Eiswasser gegossen und der dekantierte gelbliche Sirup mehrfach mit solchem gewaschen. Dann wird in Benzol gelöst und mit Na_2SO_4 getrocknet. Der nach Abdestillieren verbleibende Sirup (XI) wurde nach *Purdie* zweimal methyliert. Von dem erhaltenen rotbraunen Sirup (XII) wurde ohne weitere Reinigung die Tritylgruppe durch etwa 1stdg. Kochen mit 0,7proz. äthanol. HCl am Wasserbad abgespalten. Durch Zugabe von Wasser nach vorangehender Kühlung, bis zur schwachen Trübung und Animpfen mit Triphenylcarbinol scheidet sich dieses fast quantitativ ab. Das Filtrat wird weiter mit Wasser verdünnt, worauf sich unter Kühlung braune Nadeln abscheiden, die sich durch Kochen mit Tierkohle und nach wiederholtem Umkristallisieren aus verd. Alkohol bzw. Petroläther reinigen ließen (XIII); Schmp. 110—111,5°. $[\alpha]_D^{20} = +2,2°$ (Äthanol, $c = 2,1$).

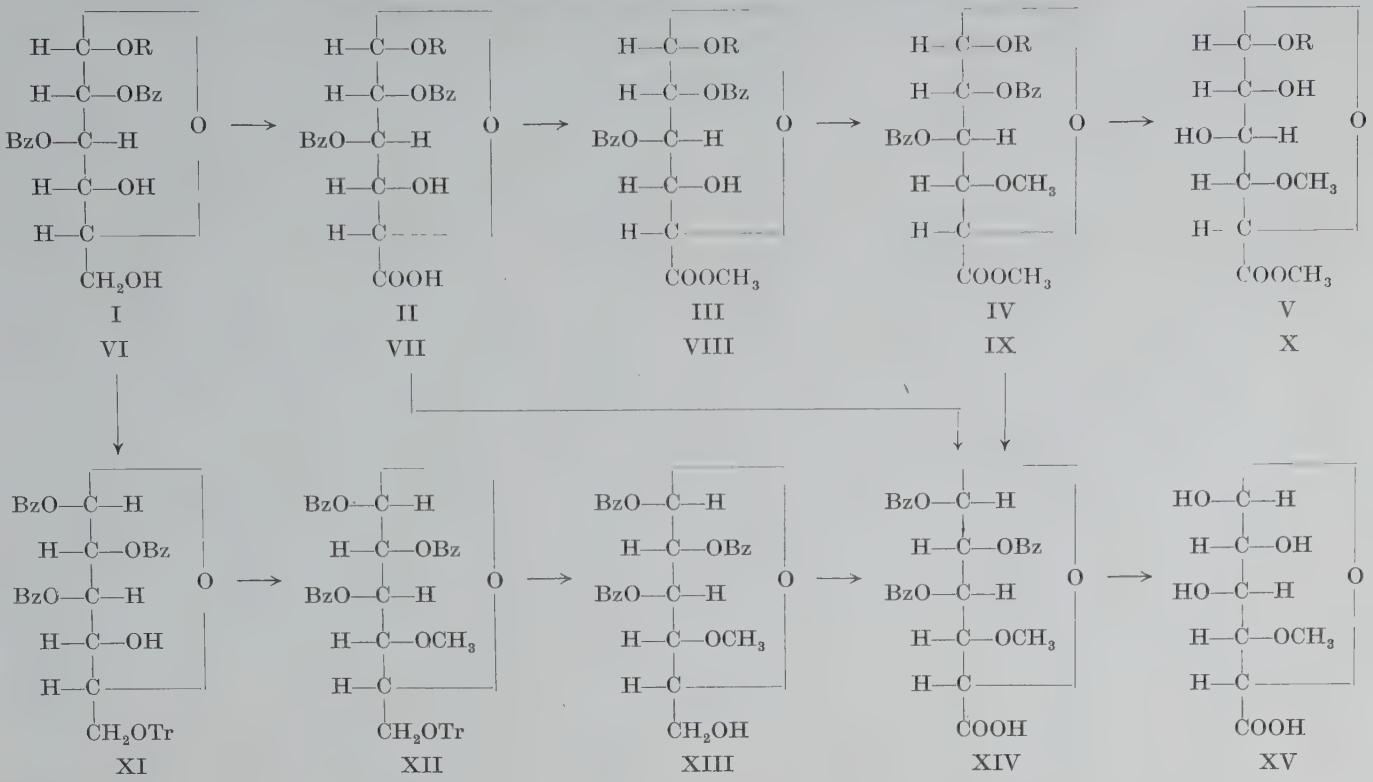
$C_{28}H_{32}O_6$ (464,53). Ber. C 72,39, H 6,95, OCH_3 6,69.
Gef. C 72,48, H 6,99, OCH_3 6,65.

Die Substanz (XIII) läßt sich unter den gleichen bereits beschriebenen Bedingungen oxydieren. Es ist allerdings infolge ihrer geringen Wasserlöslichkeit eine längere Oxydationszeit erforderlich (ca. 24 Stdn.). Die entstehende Säure (XIV) war mit der aus IX durch Verseifung des Esters gewonnenen Säure identisch.

4-Methyl-glucuronsäure (XV): Durch katalyt. Hydrierung von XIV erhält man die freie 4-Methylglucuronsäure in quantitativer Ausbeute als farblosen, nicht kristallisierbaren Sirup (XV).

$C_7H_{12}O_7$ (208,17). Ber. C 40,39, H 5,81, OCH_3 14,91.
Gef. C 40,17, H 6,44, OCH_3 14,96.

(Bz = —$CH_2C_6H_5$, Tr = Trityl.) In den Formeln I—V bedeutet R α-glucosidisch gebundenes CH_3, in den Formeln VI—IX bedeutet R β-glucosidisch gebundenes Bz, in Formel X: R = H



Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens, 3. Mitt.:[1, 2]

Tert.-Butylcyclopentadien

Von

R. Riemschneider und **R. Nehring**
Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 27. März 1959)

Am Beispiel des tert. Butylcyclopentadiens wird gezeigt, daß Alkylcyclopentadiene auch durch Umsetzung geeigneter Alkylhalogenide mit der Grignardverbindung des Cyclopentadiens erhalten werden können.

Tert. Butylcyclopentadien (I) läßt sich in guter Ausbeute durch Umsetzung von tert. Butylchlorid mit der Grignardverbindung des Cyclopentadiens erhalten. Wir zogen eine solche Darstellungsweise heran, nachdem sich gezeigt hatte, daß die Einführung der tert. Butylgruppe in den Cyclopentadienring auf dem üblichen Wege[1], nämlich durch Umsetzung von Cyclopentadien-Kalium mit Alkylhalogeniden in siedendem Benzol (Meth. I) bzw. durch Einwirkung von Alkylhalogeniden auf Cyclopentadien-Natrium in flüssigen Ammoniak (Meth. II) nicht zum Erfolg führte. Das beschriebene Verfahren (Meth. III) ist nach unseren bisherigen Erfahrungen besonders dann zur Herstellung von Alkylcyclopentadienen zu empfehlen, wenn Methode I und II versagen und wenn das Halogenatom des eingesetzten Alkylhalogenids genügend beweglich ist.

I zeigt nur mäßige Dimerisierungstendenz, so daß die physikalischen Konstanten gut reproduzierbar sind. Außerdem reagiert es glatt mit Maleinsäureanhydrid und Hexachlorcyclopentadien[2]. Die dabei erhaltenen Addukte eignen sich gut zur Charakterisierung von I. Das Dimere von I, das Di-tert. butyl-dicyclopentadien schmilzt bei 69°. Das aus I hergestellte 1,1′-Di-tert. butyl-ferrocen schmilzt bei 29—30°.

---

[1] 2. Mitt.: Mh. Chem. **89**, 748 (1958).

[2] 1. Mitt.: La Chimica e l'Industria [Milano] **33**, 266 (1952). — 4. Mitt., Mh. Chem. **90**, 573 (1959).

Experimenteller Teil

Tert. Butylcyclopentadien (I):

Zu 12 g (0,50 Mol) Mg-Spänen wird eine Lösung aus 60 g (0,55 Mol) Äthylbromid in 200 ccm absol. Äther unter trockenem Stickstoff und Rühren so hinzugetropft, daß der Kolbeninhalt in gelindem Sieden bleibt. Nach 1stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad wird die Lösung innerhalb 1 Stde. bei Raumtemp. mit 30 g (0,45 Mol) frisch destilliertem Cyclopentadien versetzt. Danach wird 9 Stdn. unter kräftigem Rühren gekocht; es setzt sich dabei ein farbloses Kristallisat ab. Innerhalb 1 Stde. werden 51 g (0,55 Mol) tert. Butylchlorid hinzugetropft; und zwar unter Kühlung mit einem Eis-Wasser-Gemisch, da eine beträchtliche Reaktionswärme entwickelt wird. Nach 6stdg. Rühren hat sich das Kristallisat aufgelöst und einem hellgelben Niederschlag Platz gemacht, der sich über Nacht zu einem dicken Brei verfestigt. Das Reaktionsprodukt wird in NH_4Cl-haltiges Eiswasser eingerührt und in Äther aufgenommen. Die äther. Lösung wird neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt, wenn unter Stickstoff gearbeitet wird, ein nur schwach gefärbter Rückstand. Die Vak.-Destillation (bei 28 mm) in eine gut gekühlte Vorlage ergab folgende Fraktionen: 8 g Vorlauf (15%) bis 47° mit $n_D^{24} = 1{,}4548$; 28 g I (51% d. Th.) bei 47—48° (127—128° unter Atmosphärendruck) mit $n_D^{24} = 1{,}4554$; 13 g Rückstand, aus dem bei längerer Destillation und hoher Badtemp. noch ein Teil herausfraktioniert werden kann.

x-tert. Butyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäureanhydrid:

Zu einer Lösung von 1 g Maleinsäureanhydrid in 20 ccm trockenem Benzol werden 1,3 g I vom $Sdp._{28}$ 47—48° hinzugetropft. Die Reaktion läuft unter starker Selbsterwärmung ab. Nach 1stdg. Kochen der Lösung unter Rückfluß wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Ligroin zur Kristallisation gebracht. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ligroin erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 74—75°.

$C_{13}H_{16}O_3$ (220,27). Ber. C 70,89, H 7,32. Gef. C 70,84, H 7,44.

x-tert. Butyl-4,5,6,7,10,10-hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden:

Eine Lösung von 3,7 g I und 8,2 g Hexachlorcyclopentadien[2] in 30 ccm Benzol wird 4 Stdn. unter Rückflußkühlung gekocht. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein gelbes Öl zurück, das im Vak. fraktioniert wird. Das Hauptprodukt destilliert bei 1,5 mm zwischen 153—158° in einer Ausbeute von 8 g (67% d. Th.) über. Eine 2. Destillation ergibt für die Hauptfraktion bei 1 mm den Sdp. von 154—155° mit $n_D^{17} = 1{,}5471$. Das Öl erstarrt nach dem Anreiben mit Methanol und zeigt nach dem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser einen Schmp. von 53—56°.

$C_{14}H_{14}Cl_6$ (395,00) Ber. C 42,57, H 3,57, Cl 53,86.
Gef. C 42,49, H 3,68, Cl 53,90.

x-tert. Butyl-5,8-methylen-5,8,9,10-tetrahydronaphthochinon-(1,4):

Eine Lösung von 2,2 g p-Chinon und 2,4 g I in 4 ccm Benzol wird 3 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach dem Anreiben mit Methanol und Kühlen mit Eiswasser erhält man 3,5 g (76% d. Th.) Rohprodukt. Wiederholtes Umkristal-

lisieren aus Methanol-Wasser liefert gelblichgrüne Nadeln mit dem Schmp. 83—87°.

$C_{15}H_{18}O_2$ (230,31). Ber. C 78.23, H 7,87. Gef. C 78,50, H 8,00.

1,1'-Di-tert. butylferrocen:

In eine Suspension von tert.-Butylcyclopentadien-Kalium in Toluol (aus 12,5 g I) werden unter Rühren bei + 5° im Verlauf von 50 Min. 8 g $FeCl_2$ eingetragen und 20 Stdn. bei Zimmertemp. gerührt. Nach Filtrieren, Waschen und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand umkristallisiert: Schmp. 29—30°.

Beim Mischen mit einem durch Überleiten von I über erhitztes Eisenoxalat[1] hergestellten 1,1'-Di-tert. butyl-ferrocen-Präparat ergab sich keine Schmelzpunktsdepression.

Di-tert.-butyldicyclopentadien:

Das Dimere von I erhält man durch mehrwöchiges Stehenlassen von I. So können beispielsweise aus 38 g I nach 4 Wochen durch Abdestillieren des monomeren Produktes 8 g (21% d. Th.) Di-tert.-butyldicyclopentadien als gut kristallisierender Rückstand erhalten werden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol zeigt die Substanz einen Schmp. von 69°.

$C_{18}H_{28}$ (244.42). Ber. C 88,45, H 11,55. Gef. C 88,55, H 11,61.

Acylderivate cyclischer Verbindungen, 6. Mitt.:[1]

Acetylierung des Benzol-chrom-tricarbonyls und homologer Verbindungen

Von

R. Riemschneider, O. Becker und **K. Franz**

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem[2]

(Eingegangen am 4. Juni 1959)

Benzol-, Toluol- und Äthylbenzol-chrom-tricarbonyl, hergestellt aus $Cr(CO)_6$ und den entsprechenden Aromaten[3], lassen sich durch Einwirkung von Acylchloriden in Gegenwart von $AlCl_3$ in Monoacylderivate überführen, wenn unter weitgehendem Ausschluß von Sauerstoff gearbeitet wird. Das aus Benzol-chrom-tricarbonyl vom Schmp. 162° und Acetylchlorid in Schwefelkohlenstoff unter den für Methylcyclopentadienylmangan-tricarbonyl beschriebenen[4] Bedingungen synthetisierte orangegelbe Acetophenon-chrom-tricarbonyl (I) schmilzt bei 92°[5]. Für die eingetretene Acetylierung sprechen außer der Elementaranalyse folgende Tatsachen: Aus I konnte beim Erhitzen mit oxydierenden Säuren Acetophenon abgespalten und als solches identifiziert werden. I reagiert mit Grignardverbindungen zu Carbinolen, mit Arylhydrazinen zu Hydrazonen. — I läßt sich durch nochmalige Acetylierung nicht ins Diacetylderivat verwandeln.

Das hier beschriebene Verhalten von Benzol-chrom-tricarbonyl und Homologen ist insofern bemerkenswert, als bisher[6] alle Versuche, Sub-

---

[1] 5. Mitt., Chem. Ber. **92,** 1705 (1959).

[2] Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. *R. Riemschneider,* Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

[3] *G. Natta, R. Ercoli* und *F. Calderazzo,* Chim. e Ind. [Milano] **40,** 287 (1958).

[4] *R. Riemschneider* und *H. G. Kassahn,* Z. Naturforsch. **14b,** 348 (1959).

[5] Vgl. auch unsere Dtsch. Bundes-Pat. Anm. R 23 693 IVb/12o vom 15. 7. 1958.

[6] Bis Juli 1958.

stitutionsreaktionen bei Aromatenkomplexen von Metallen zu erreichen, negativ verlaufen sind[7].

Acetophenon-chrom-tricarbonyl[5] *(I):* Zu 10 g (0,075 Mol) $AlCl_3$ und 30 ccm CS_2 werden im Stickstoffstrom bei —5° unter Rühren im Verlauf von 90 Min. 12,8 g (0,06 Mol) Benzol-chrom-tricarbonyl und eine Lösung von 5,9 g (0,075 Mol) Acetylchlorid in 30 ccm CS_2 gegeben. Anschließend wird noch 40 Min. bei 10° gerührt und zur Vervollständigung der Umsetzung 20 Min. zum Sieden erhitzt. Zum stark abgekühlten Reaktionsprodukt werden unter Rühren in N_2-Atmosphäre 100 g Eis und 15 ccm konz. Salzsäure gegeben und dann mehrfach mit Äther extrahiert. Nach Waschen, Trocknen und Absaugen des Äthers hinterbleibt ein Rückstand (11 g), aus dem durch Vakuumsublimation und Kristallisation aus Hexan I vom Schmp. 92° abgetrennt werden konnte.

$C_{11}H_8CrO_4$ (256,2). Ber. C 51,52, H 3,12, Cr 20,3.
Gef. C 51,58, H 3,22, Cr 20,2.

Methyl-acetophenon-chrom-tricarbonyl (aus Toluol-chrom-tricarbonyl und Acetylchlorid):

$C_{12}H_{10}CrO_4$ (270,2). Ber. C 53,10, H 3,71. Gef. C 53,20, H 3,88.

Äthyl-acetophenon-chrom-tricarbonyl:

$C_{13}H_{12}CrO_4$ (284,2). Ber. C 54,90, H 4,22. Gef. C 55,01, H 4,34.

---

[7] Zum Beispiel: *H. P. Fritz* und *E. O. Fischer*, Z. Naturforsch. **12b**, 67 (1957).

Acylderivate cyclischer Verbindungen, 7. Mitt.:[1,2]

o-Diacetyl-cyclopentadien

Von

R. Riemschneider und **M. Krüger**

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem[3]

(Eingegangen am 11. Mai 1959)

Bei der Umsetzung von Acetylchlorid mit Cylopentadien entstehen zwei leicht isolierbare Isomere $C_9H_{10}O_2$. Das tiefer schmelzende Isomere ist o-Diacetyl-cyclopentadien, das als Monoenol (I) vorliegt.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über cyclische Verbindungen mit o-ständigen Acetylgruppen[1] sowie über die Herstellung von Cyclopentadien-substitutionsprodukten[2] versuchten wir, anknüpfend an Ergebnisse amerikanischer Autoren[4] über das 1,2-Dibenzoyl-cyclopentadien, das noch unbekannte o-Diacetylderivat des Cyclopentadiens zu synthetisieren. Bei der Umsetzung von Acetylchlorid mit Cyclopentadien-Natrium in Tetrahydrofuran[5] erhielten wir ein Reaktionsprodukt, aus dem sich durch fraktionierte Destillation zwei Isomere der Summenformel $C_9H_{10}O_2$ abtrennen ließen: I vom Schmelzpunkt 31° und II vom Schmelzpunkt 40 bis 42°. Nur I konnten wir durch katalytische Hydrierung und anschließende Oxydation in eine der bekannten Cyclopentandicarbonsäuren überführen, und zwar in die o-trans-Säure vom Schmelzpunkt 162°[6]. In I sind demnach zwei o-ständige Gruppen vorhanden; eine der beiden

[1] 6. Mitt., Mh. Chem. **90**, 571 (1959). — Über o-Diacetyl-benzol vgl. 9. Mitt., Mh. Chem. **90**, 579 (1959). Frühere Literatur ebenda.

[2] Gleichzeitig 4. Mitt. der Reihe „Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens"; 3. Mitt., Mh. Chem. **90**, 568 (1959).

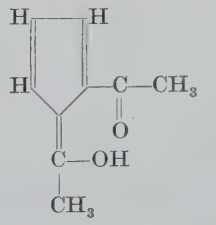
[3] Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

[4] *W. J. Linn* und *W. H. Sharkey*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4970 (1957).

[5] Zum Beispiel *G. Wilkinson* und *F. A. Cotton*, Chem. and Ind. **1954**, 307.

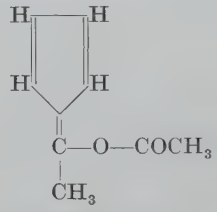
[6] *W. H. Perkin*, J. Chem. Soc. [London] **51**, 244 (1887); Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 3250 (1885).

Acetylgruppen liegt jedoch in der Enolform vor, wie die Bildung eines Monosemicarbazons, die Alkalilöslichkeit von I und seine Färbung mit Eisen(III)-chlorid zeigten.



I

II verhält sich abweichend: Keine Semicarbazonbildung, Alkali-*un*löslichkeit, keine Färbung mit Eisensalzen. Die Abwesenheit von C-Acetyl- und Enolgruppen in II läßt sich nur mit dem Vorliegen der acetylierten Enolform des Monoacetyl-cyclopentadiens in Einklang brin-



II

gen. Das macht auch verständlich, warum kein Monoacetylsubstitutionsprodukt des Cyclopentadiens gefaßt wird: Sofortige Weiterreaktion des zunächst gebildeten Acetylcyclopentadiens zu I bzw. II.

Wir setzen diese Untersuchungen mit anderen Acylverbindungen fort.

Experimenteller Teil

Umsetzung von Acetylchlorid mit Cyclopentadien-Natrium: In 60 g Acetylchlorid, gelöst in 125 ccm Tetrahydrofuran, wird unter Rühren und Kühlung auf + 5° im Stickstoffstrom langsam eine äquimolare Lösung von Cyclopentadien-Na in Tetrahydrofuran[5] eingetragen. Am nächsten Tag wird mit viel Wasser versetzt, neutralisiert und nach Ätherzugabe mit reichlich Wasser ausgewaschen. Das getrocknete und von Äther befreite Reaktionsprodukt geht im Vakuum bei 13 mm zwischen 90° und 125° über (32 g). Durch fraktionierte Destillation bei 13 mm erhält man daraus: 12 g II vom Siedepunkt 95—106° und 14 g I vom Siedepunkt 113—121°. Nach Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt II bei 40—42°, I bei 31°. I: schwach gelb gefärbte Kristalle, II: gelbe Nadeln.

$C_9H_{10}O_2$ (150,2). Ber. C 71,90, H 6,66,
für I: Gef. C 72,00, H 6,78,
für II: Gef. C 71,93, H 6,84.

Beim Vermischen von I und II bei 20° schmelzen sie sofort.
Reines I siedet bei 13 mm bei 120°, II bei 13 mm bei 100°.
Das I-Monosemicarbazon hat einen Schmelzpunkt von 172°.

$C_{10}H_{13}N_3O_2$ (207,1). Ber. N 20,3. Gef. N 20,2.

Acylderivate cyclischer Verbindungen, 8. Mitt.:[1]

o-Acetyl-benzamid und N-Substitutionsprodukte aus o-Acetyl-benzoylchlorid

Von

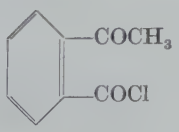
R. Riemschneider und **H. G. Kassahn**

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem[2]

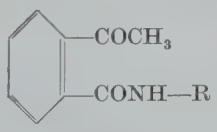
(Eingegangen am 27. Juni 1959)

19 N-Substitutionsprodukte des o-Acetyl-benzamids (III) werden hergestellt und auf Grund ihrer konstitutionellen Verwandtschaft mit o-Diacetylbenzol[3] auf Farbstoffbildung mit Glykokoll geprüft. Die von früheren Untersuchern[4] als III angesehene Verbindung erwies sich als o-Acetyl-benzoesäure. III schmilzt bei 122°.

Die Umsetzung des uns im Rahmen unserer Untersuchungen über cyclische und acyclische o-Diacylverbindungen interessierenden o-Acetyl-benzoylchlorids (I) mit gasförmigem NH_3 sowie einer Reihe von Aminen und Hydrazinen führt zu o-Acetyl-benzamid bzw. seinen Substitutions-



I



II

produkten (II) (Tab. 1). Die untersuchten aliphatischen Amine reagieren in äther. Lösung spontan mit I, die aromatischen Amine lassen sich durch Kochen mit I in Benzol bzw. Chloroform zur Umsetzung bringen, wobei

---

[1] 7. Mitt.: Mh. Chem. **90**, 573 (1959).

[2] Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

[3] *R. Riemschneider* und *C. Weygand*, 3. Mitt., Mh. Chem. **86**, 201 (1955).

[4] *W. J. Karslake* und *R. C. Huston*, J. Amer. chem. Soc. **31**, 482 (1909).

zum Abbinden des frei werdenden Chlorwasserstoffs Triäthylamin hinzugefügt wurde.

Keine der in Tab. 1 aufgeführten II-Verbindungen gibt mit Glykokoll oder anderen α-Aminosäuren die Farbreaktion des o-Diacetylbenzols[3]. Für die Farbstoffbildung der o-Diacyl-benzole mit Aminosäuren und Aminen ist also die zweite CH_3- bzw. CH_2-Gruppe der o-Diacyl-benzole von Bedeutung.

Tabelle 1. o-Acetyl-benzamid und Substitutionsprodukte aus o-Acetyl-benzoylchlorid (I)

Lfd. Nr.	Umsetzung von I mit	Summenformel	Ausb. %	Schmp.[a] °C		% N Ber.	% N Gef.
1	Ammoniak	$C_9H_9NO_2$	92	122	(W)	8,59	8,54
2	Diäthylamin	$C_{13}H_{17}NO_2$	91	68	(W)	6,39	6,38
3	Cyclohexylamin ...	$C_{15}H_{19}NO_2$	95	183—184	(A)	5,72	5,59
4	Anilin	$C_{15}H_{13}NO_2$	80	188	(A)	5,85	5,81
5	N-Methylanilin	$C_{16}H_{15}NO_2$	84	132	(L)	5,53	5,40
6	o-Toluidin	$C_{16}H_{15}NO_2$	40	171	(A)	5,53	5,64
7	m-Toluidin	$C_{16}H_{15}NO_2$	88	161	(M)	5,53	5,45
8	p-Toluidin	$C_{16}H_{15}NO_2$	47	184	(M)	5,53	5,47
9	2,4-Dimethyl-anilin	$C_{17}H_{17}NO_2$	72	173	(M)	5,24	5,47
10	o-Anisidin	$C_{16}H_{15}NO_3$	34	182—183	(P)	5,20	5,10
11	p-Anisidin	$C_{16}H_{15}NO_3$	70	156—158	(A)	5,20	5,33
12	o-Chloranilin	$C_{15}H_{12}ClNO_2$	59	235	(A)	5,12	5,09
13	m-Chloranilin	$C_{15}H_{12}ClNO_2$	60	151	(A)	5,12	5,12
14	p-Chloranilin	$C_{15}H_{12}ClNO_2$	56	184	(A)	5,12	5,02
15	m-Nitro-anilin	$C_{15}H_{12}N_2O_4$	35	190	(A)	9,87	9,72
16	p-Nitro-anilin	$C_{15}H_{12}N_2O_4$	39	173—175	(A)	[b]	
17	α-Naphthylamin ...	$C_{19}H_{15}NO_2$	46	199—201	(P)	4,84	4,83
18	Benzidin	$C_{30}H_{24}N_2O_4$	9	> 332	(A)	5,88	5,80
19	Phenylhydrazin ...	$C_{15}H_{14}N_2O_2$	50	166	(W)	11,02	11,33
20	Glycinäthylester-hydrochlorid	$C_{13}H_{15}NO_4$	65	108	(A)	5,62	5,61

[a] Umkristallisiert aus: W = Wasser, A = Alkohol, P = Petroläther, M = Methanol, L = Ligroin.
[b] Ber. C 63,34, H 4,26. Gef. C 63,32, H 4,69.

Experimenteller Teil

o-Acetyl-benzoylchlorid (I): 16,4 g (0,1 Mol) o-Acetyl-benzoesäure[5] und 13,1 g (0,11 Mol) Thionylchlorid (über Leinöl destilliert) wurden bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach 24 Stdn. war ein farbloses Produkt vom Schmp. 54—55° auskristallisiert, das auf Ton abgepreßt und aus viel Petroläther (Sdp: 35—45°) umkristallisiert wurde: 15 g I vom Schmp. 57—58°[6].

[5] Herstellungsvorschrift: Chem. Ber. **92**, 1706 (1959).
[6] 57° nach *J. D. Halford* und *B. Weissmann*, J. org. Chem. **17**, 1652 (1952).

Umsetzung von o-Acetyl-benzoylchlorid (I) mit Aminen und verwandten Verbindungen

1. Mit *Ammoniak* (Tab. 1, lfd. Nr. 1): 1,8 g (0,01 Mol) frisch hergestelltes I wurden bei Zimmertemp. in 30 ml trocknem Benzol gelöst und in einen 50 ml-Kolben filtriert, der mit einem doppelt durchbohrten Stopfen mit Gaseinleitungs- und Gasaustrittsrohr versehen war. Das Einleitungsrohr reichte bis kurz über den Boden des Reaktionsgefäßes. Dann wurde in mäßigem Strom über KOH getrocknetes NH_3 durch die Lösung geleitet, wobei bereits nach etwa 3 Min. unter spontaner Erwärmung eine Trübung der Lösung eintrat. Nach 30 Min. wurde das Reaktionsprodukt 1 Stde. im Kühlschrank bei 8° abgestellt. Der abgesaugte Niederschlag, bestehend aus dem Umsetzungsprodukt und Ammoniumchlorid, wog nach dem Trocknen 1,95 g. Er wurde zweimal aus je 8 ml heißem Wasser umkristallisiert: 1,48 g nadelförmiger Kristalle vom Schmp. 122° (III).

Bei der Einwirkung von konz. wäßr. NH_3 auf I entsteht nur o-Acetylbenzoesäure, die *W. J. Karslake* und *R. C. Huston*[4] für III gehalten haben.

2. Mit *Diäthylamin* (Tab. 1, lfd. Nr. 2): In einem mit Rückflußkühler und $CaCl_2$-Rohr versehenen Kolben wurden 1,5 g (0,02 Mol) Diäthylamin mit 10 ml absol. Äther und einer filtrierten Lösung von 1,8 g (0,01 Mol) frisch bereitetem I in 15 ml absol. Äther versetzt. Unter spontaner Erwärmung setzte sofort die Reaktion unter Abscheidung von Diäthylamin-hydrochlorid ein. Zur vollständigen Umsetzung wurde noch 45 Min. lang auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde von dem Hydrochlorid abgesaugt, dieses zweimal mit wenig Äther gewaschen. Die vereinigten Ätherfiltrate wurden i. Vak. eingeengt. Zurück blieb ein gelb-braunes Öl, das mit 5 ml Äther versetzt und abermals i. Vak. eingeengt wurde. Anschließend wurde nochmals in wenig Äther aufgenommen und mit Petroläther bis zur Trübung versetzt, wobei nach kurzem Anreiben mit dem Glasstab Kristallisation einsetzte. Zur weiteren Kristallisation wurde über Nacht im Kühlschrank abgestellt. Nach dem Absaugen wurde mittels einer Pipette mit wenig Petroläther gewaschen und auf Ton getrocknet. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus wenig Wasser schmolz das Produkt (1,98 g) bei 68°, farblose körnige Kristalle.

3. Mit *Cyclohexylamin* (Tab. 1, lfd. Nr. 3): 1 g (0,1 Mol) Cyclohexylamin wurde mit 10 ml trocknem Benzol, 1,1 g (0,011 Mol) Triäthylamin und einer filtrierten Lösung von 1,8 g (0,01 Mol) I in 15 ml Benzol versetzt. Zur Vollendung der zunächst unter spontaner Erwärmung verlaufenden Reaktion wurde noch 1 Stde. am Rückfluß zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten vom Niederschlag abgesaugt und dieser dreimal mit je 3 ml Benzol gewaschen: 3,7 g (Gemisch aus Umsetzungsprodukt und Triäthylamin-hydrochlorid). Zur Abtrennung vom Hydrochlorid wurde mit 8 ml Wasser erwärmt, nach dem Abkühlen abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Nach Umkristallisation aus verd. Äthanol: 2,3 g grober farbloser Kristalle vom Schmp. 183—184°.

4. Mit *Anilin* (Tab. 1, lfd. Nr. 4): 1,8 g (0,01 Mol) I in 30 ml trocknem Benzol und 1,2 g (0,012 Mol) Triäthylamin wurden mit 1 g (0,01 Mol) Anilin versetzt und 3 Stdn. im Ölbad zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde von dem Triäthylaminhydrochlorid abgesaugt und dieses mehrmals mit wenig Äther gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden i. Vak. bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Nach dem Stehen über Nacht im Kühl-

schrank war vollständige Kristallisation eingetreten. Das braune Produkt wurde auf Ton abgepreßt und aus stark verd. Äthanol unter Zusatz von Kohle umkristallisiert: 1,9 g farbloser körniger Kristalle vom Schmp. 188°. Nach Angaben von *W. J. Karslake* und *R. C. Huston*[4] soll das o-Acetyl-benzanilid bei 156—157° schmelzen.

5.—17. In ähnlicher Weise wurden die in Tab. 1, lfd. Nr. 5—17 aufgeführten *aromatischen Amine* mit I umgesetzt, wobei allerdings die Reaktionszeit meist 5—9 Stdn. betrug. o-Chloranilin wurde in Chloroform statt Benzol mit I zur Umsetzung gebracht.

18. Mit *Benzidin* (Tab. 1, lfd. Nr. 18): 0,9 g (0,005 Mol) Benzidin, gelöst in 20 ml Chloroform, 1,5 g (0,015 Mol) Triäthylamin und eine filtrierte Lösung von 1,8 g (0,01 Mol) I in 15 ml $CHCl_3$ wurden 10 Stdn. lang zum Sieden erhitzt. Nach etwa 6 stdg. Kochen begann sich aus der Reaktionslösung ein farbloser Niederschlag abzuscheiden, von dem nach einigem Stehen abgesaugt wurde (0,4 g). Eine Probe konnte aus viel Alkohol durch Einengen der Lösung umkristallisiert werden. Die farblose pulvrige Substanz war auch bei 332° noch nicht geschmolzen.

19. Mit *Phenylhydrazin* (Tab. 1, lfd. Nr. 19): 2,2 g (0,02 Mol) frisch destill. Phenylhydrazin, gelöst in 10 ml Benzol, 2,2 g (0,022 Mol) Triäthylamin und 3,6 g (0,02 Mol) I in 25 ml Benzol wurden 1 Stde. am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde vom Hydrochlorid des Triäthylamins abgesaugt und mit Äther gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden i. Vak. eingeengt, wobei Kristallisation einsetzte (Roh-Schmp. 136—146°). Nach dem Umkristallisieren aus wenig Wasser unter Zusatz von etwas Kohle wurde ein reines Präparat mit konstantem Schmp. 166° erhalten: 2,5 g farbloser Nadeln.

20. Mit *Glycinäthylester-hydrochlorid* (Tab. 1, lfd. Nr. 20): 1,4 g (0,01 Mol) Glycinester-hydrochlorid wurden mit 10 ml Benzol, 3 g (0,03 Mol) Triäthylamin sowie einer Lösung von 1,8 g (0,01 Mol) I in 20 ml Benzol versetzt und 2 Stdn. lang am Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei das Hydrochlorid des Esters allmählich in Lösung ging, während sich bald darauf das Triäthylaminhydrochlorid in feinen Nadeln abzuscheiden begann. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und die vereinigten Äther- und Benzolfiltrate i. Vak. bis zur Kristallisation eingeengt. Aus sehr verd. Alkohol wurde unter Zusatz von etwas Kohle zweimal umkristallisiert: 1,6 g grober farbloser Kristalle vom Schmp. 108°.

Ein entsprechender Versuch mit $CHCl_3$ als Lösungsmittel hatte den Vorteil, daß auch das Glycinäthylesterhydrochlorid darin löslich ist. Es wurde 4 Stdn. am Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen zunächst dreimal mit je 6 ml n-HCl und dann noch zweimal mit je 6 ml Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 und Einengen der Lösung i. Vak. blieb ein Öl zurück, das nach Versetzen mit Petroläther sofort kristallisierte. Nach Umkristallisieren: 1,7 g vom Schmp. 108°.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Förderung dieser Arbeit bestens gedankt.

Acylderivate cyclischer Verbindungen, 9. Mitt.:[1]

Zur Herstellung von o-Diacetyl-benzol

Von

R. Riemschneider und **H. G. Kassahn**

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem[2]

(Eingegangen am 2. Juli 1959)

Die Oxydation von o-Äthyl-acetophenon (II) zu o-Diacetyl-benzol (I) wurde erneut[3] untersucht. Wie ein Vergleich mit den zur Synthese von I beschrittenen Wegen (Tab. 1, A bis E) zeigt, ist es am vorteilhaftesten, das für die letzte Stufe benötigte II, ausgehend von Phthalsäureanhydrid, über o-Acetyl-benzoesäure (VI) zu synthetisieren. VI läßt sich in 94proz. Ausbeute in einer Stufe zu o-Äthyl-benzoesäure reduzieren und diese in entsprechender Ausbeute in II überführen (Tab. 1, F).

o-Diacetyl-benzol (I) ist bisher nur auf oxydativem Wege, und zwar aus o-Äthyl-acetophenon[4, 5, 6, 7] (II), aus „Dimethylhydrophthalan"[8] (III), aus o-Di-(α-hydroxyäthyl)-benzol[9] (IV) oder aus 4,5-Diacetyl-cyclohexen-(1)[9] (V) erhalten worden. Die handelsüblichen Ausgangsstoffe für die in Tab. 1 angegebenen I-Synthesewege sind: Phthalsäure-

[1] 8. Mitt., Mh. Chem. **90**, 575 (1959). Vorliegende Arbeit ist die Fortsetzung der 5. u. 4. Mitt. dieser Reihe, Chem. Ber. **92**, 1705 (1959) und Dtsch. Bundes-Pat. Anm. R 21633 IVb/12o vom 5. 8. 1957.

[2] Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

[3] Frühere eigene Untersuchungen in Mitt. 1[4], 3[6], 4 u. 5[1] dieser Reihe.

[4] *R. Riemschneider*, Gazz. chim. Ital. **77**, 607 (1947).

[5] *W. Winkler*, Chem. Ber. **81**, 256 (1948).

[6] *R. Riemschneider* und *C. Weygand*, Mh. Chem. **86**, 206, 680 (1955) und Dtsch. Bundes-Pat. Anm. R 21631 IVb/12o vom 5. 8. 1957.

[7] *F. Weygand, H. Weber, E. Maekawa* und *G. Eberhardt*, Chem. Ber. **89**, 1994 (1956).

[8] *F. Weygand, H. Weber* und *G. Eberhardt*, Angew. Chem. **66**, 680 (1954).

[9] *R. Riemschneider* und *B. Böttcher* (1952). Auszugsweise veröffentlicht bei *R. Riemschneider* und *H. G. Kassahn*, Chem. Ber. **92**, 1706, 1708 (1959).

anhydrid, Äthylbenzol, o-Xylol oder Butadien und geeignete Philodiene. Wie aus den in Klammern hinzugefügten Ausbeuten hervorgeht, verlaufen die Umsetzungen nach Syntheseweg A bis E zum Teil wenig befriedigend. Von ihnen eignen sich nach eigenen Erfahrungen für präparative Zwecke noch A, B_1, B_2 und D. Aus den Produkten der Oxydation von III, IV und V läßt sich I nicht bzw. kaum kristallin erhalten.

Tabelle 1. Synthesen von o-Diacetylbenzol (I)

Synthese	Syntheseweg *	Lit.
A	Phthalsäureanhydrid → Phthalylessigsäure (48%) → o-Acetylbenzoesäure (52%) → α-Methylphthalid** (70%) → o-Äthylbenzoesäure (90%) → o-Äthylacetophenon (45%) → I.	6
B_1	Äthylbenzol → o-Nitro-äthylbenzol (31%) → o-Amino-äthylbenzol (95%) → o-Jod-äthylbenzol (75%) → o-Äthyl-acetophenon (50%) → I.	7
B_2	wie B_1, jedoch ab o-Amino-äthylbenzol → o-Äthylacetophenon (27,5%) → I.	7
C	o-Xylol → o-(ω-Tetrabrom)-xylol (75—80%) → Phthaldialdehyd (74—80%) → o-Di-(α-hydroxyäthyl)-benzol (60%) → I-Rohprodukt, jedoch nur zum Teil kristallisierbar.	9
D	Aceton + Propionaldehyd → Hexanol-(4)-on-(2) (35%) → Propylidenaceton (85%) $\xrightarrow{+\text{ Butadien}}$ 5-Acetyl-4-äthyl-cyclohexen-(1) (32%) → o-Äthylacetophenon (85%) → I.	9
E	Acetessigester → Diacetbernsteinsäureester → Hexandion-(2,5) → Hexen-3-dion-(2,5) (20%) $\xrightarrow{+\text{ Butadien}}$ 4,5-Diacetylcyclohexen-(1) (90%) → I-Rohprodukt, jedoch nur zum Teil kristallisierbar.	9
F	*Verbesserter Syntheseweg A:* Phthalsäureanhydrid $\xrightarrow{+\text{ Malonsäure}}$ o-Acetylbenzoesäure (52%) → o-Äthylbenzoesäure (94%) → o-Äthylacetophenon (90%) → I (35%).	Exp. Teil. 4. u. 5. Mitt.[1]

* Die in der Tabelle angegebenen prozentualen Ausbeuten sind den jeweils angeführten Literaturstellen entnommen.

** *F. Weygand*[8] hat α-Methylphthalid über „Dimethyl-hydroxyphthalan" in I übergeführt. Einzelheiten über Ausbeute und Reinheit des erhaltenen I-Produktes wurden nicht veröffentlicht.

Reihenversuche hinsichtlich der Permanganatoxydation von II ergaben, daß eine optimale Ausbeute an I erhalten wird, wenn die Oxydation von II bei 65° unter intensivem Rühren in möglichst wenig Wasser (z. B. 120 ccm für 7,5 g II, vergl. Tab. 2, lfd. Nr. 1 a) erfolgt und die Puffersubstanz (Mg-Nitrat) nicht in Wasser gelöst (z. B. Tab. 2, lfd. Nr. 3c), sondern zusammen mit dem Oxydationsmittel $KMnO_4$ hinzugegeben wird, möglichst in dem Maße, wie die Oxydation voranschreitet. Die Puffersubstanz darf nicht fehlen (Tab. 2, lfd. Nr. 2 b). Wenn man die Wassermenge gegenüber dem in Tab. 2, lfd. Nr. 1 a, beschriebenen Versuch erhöht, sinkt die Ausbeute an I beträchtlich ab. So wurde z. B. beim Arbeiten in 320 ccm Wasser nur 18,8% I erhalten. Die Durchführung der Oxydation bei 65° (Tab. 2, lfd. Nr. 1 a) erscheint gün-

stiger als die bei einer Reaktionstemperatur von 45 oder 85° (Tab. 2, lfd. Nr. 4 u. 5). Ein Versuch, das nach der Oxydation erhaltene Reaktionsprodukt, bestehend aus I und nicht oxydiertem II, nach dem Ausäthern und Abdampfen des Lösungsmittels ohne Isolierung von I noch zweimal unter den in Tab. 2, lfd. Nr. 3 a, angegebenen Bedingungen zu oxydieren, führte ebensowenig zu einer Verbesserung der Ausbeute an I (Tab. 2, lfd. Nr. 3 b) wie eine Erhöhung der Rührgeschwindigkeit bei der Oxydation durch Arbeiten mit einem „Vibro-Mischer" (von *Bopp* und *Reuther*, Mannheim-Waldhof) an Stelle eines gewöhnlichen Rührers (Tab. 2, lfd. Nr. 1 b).

Oxydationsversuche mit $KMnO_4$ in nichtwäßriger Lösung, wie z. B. in Aceton oder mit $AgMnO_4$ in Pyridin, führten nur in Spuren bzw. gar nicht zu I (Tab. 2, lfd. Nr. 6 u. 8). Auch mittels SeO_2 ließ sich II nicht zu I oxydieren (Tab. 2, lfd. Nr. 9).

Der zur Vorstufe II führende Syntheseweg A (Tab. 1) konnte verbessert werden, indem die Stufen Phthalylessigsäure und α-Methylphthalid eliminiert wurden (Tab. 1, F): o-Acetylbenzoesäure (VI), die in einer Stufe aus Phthalsäureanhydrid und Malonsäure entsteht, läßt sich unter Überspringen der Methylphthalidstufe durch HJ in 94proz. Ausbeute zur o-Äthylbenzoesäure (VII) reduzieren (katalytische Hydrierung von VI zu VII liefert geringere Ausbeuten). Während VII nach Synthese A durch gemeinsames Überleiten mit Eisessig über ThO_2 bei 430° in nur mäßiger Ausbeute in II verwandelt werden konnte[1, 5, 6], gelingt es jetzt, VII nach quantitativer Überführung ins Chlorid ebenfalls fast quantitativ zu II umzusetzen, indem das Säurechlorid mit dem Magnesiumäthoxyderivat des Malonsäurediäthylesters (VIII) behandelt, hydrolysiert und decarboxyliert wird. Die Herstellungskosten von I (nach Tab. 1, F) betragen bei kürzerer Arbeitszeit nur noch ¼ vom Syntheseweg A, wenn man alle verwendeten Materialien jeweils auf einen Ansatz bezieht, nach dem 15 g Vorstufe II hergestellt werden, Arbeitszeiten nicht mitberechnet (Chemikalienpreise vom Mai 1957).

Abschließend sei auf einige Versuche hingewiesen, die wir unternommen haben, um I auf einem reduktiven Wege zu synthetisieren:

I ließ sich weder durch Umsetzung von Phthalsäuredinitril (IX) mit Methylmagnesiumjodid im Molverhältnis 1:2,5 in Benzol-Äther noch durch Einwirkung von Acetaldoxim auf diazotiertes o-Phenylendiamin in Anlehnung an die Vorschrift von *W. F. Beech*[10] erhalten. Auch symmetrisches Phthalylchlorid (X) oder o-Acetyl-benzoylchlorid[11] (XI), worauf wir VIII oder Na-Acetessigester einwirken ließen, eigneten sich nach unseren Versuchen aus den Jahren 1955—1957 nicht als Ausgangsmaterialien. Aus 0,1 Mol X und 0,22 Mol VIII erhielten wir bei 1stdg. Erhitzen und nach Decarboxylierung der entstandenen Zwischenverbindung ein gelbes Öl vom $Sdp._{16}$ 160°, das nicht die für I charakteristische Farbreaktion zeigte. Unter entsprechenden Bedingungen resultierte aus XI und VIII ein Öl vom $Sdp._{15}$ 156°. Es wurden auch Methyllithium bzw. Methylmagnesiumjodid mit XI

[10] *W. F. Beech*, J. chem. Soc. [London] **1954**, 1297.

[11] Vgl. 8. Mitt.[1] dieser Reihe (vorstehende Arbeit).

zur Reaktion gebracht. In beiden Fällen isolierten wir Umsetzungsprodukte, die kein I enthielten.

Versuche, XI mittels Pd-$BaSO_4$ als Katalysator zum o-Acetyl-benzaldehyd zu reduzieren, führten zu Reaktionsprodukten von relativ hohen, in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur unterschiedlichen Schmelzpunkten. Diese Verbindungen besaßen jedoch weder Aldehydeigenschaften noch reagierten sie mit Glykokoll unter der für I charakteristischen Farbstoffbildung.

Tabelle 2. Versuche der Oxydation von je 7,5 g o-Äthylacetophenon (II) zu o-Diacetyl-benzol (I)

Lfd. Nr.	Reaktionsmedium	Oxydationsmittel	Reaktionstemp. °C	Ausbeute[1] an I, %
1 a[2]	120 ccm Wasser	12,5 g $KMnO_4$ + 25,5 g Mg-Nitrat	65	35,0 (64,5)
1 b[3]	120 ccm Wasser	12,5 g $KMnO_4$ + 25,5 g Mg-Nitrat	65	19,5 (27,5)
2 a	145 ccm Wasser	12,5 g $KMnO_4$ + 51,0 g Mg-Nitrat	65	29,3 (54,0)
2 b	145 ccm Wasser	12,5 g $KMnO_4$	65	Spuren
3 a	320 ccm Wasser	12,5 g $KMnO_4$ + 25,5 g Mg-Nitrat	65	18,8[5] (51,5)
3 b[4]	320 ccm Wasser	12,5 g $KMnO_4$ + 25,5 g Mg-Nitrat	65	7,3 (33,3)
3 c	25,5 g Mg-Nitrat in 320 ccm Wasser	12,5 g $KMnO_4$ in 150 ccm Wasser	65	11,0 (46,0)
4	120 ccm Wasser	12,5 g $KMnO_4$ + 25,5 g Mg-Nitrat	45	22,0 (48,0)
5	120 ccm Wasser	12,5 g $KMnO_4$ + 25,5 g Mg-Nitrat	85	29,3 (59,0)
6	15 g Mg-Nitrat in 75 ccm Aceton	18 g $KMnO_4$ in 250 ccm Aceton	56	Spuren
7	37,5 g Mg-Nitrat in 90 ccm Wasser-Aceton (1:1)	18 g $KMnO_4$ in 100 ccm Wasser	70	Spuren
8	45 ccm Pyridin	15 g $AgMnO_4$ in 180 ccm Pyridin	70	
9	65 ccm Xylol	6,5 g SeO_2	120	

[1] Die in Klammern angeführten prozentualen Ausbeuten beziehen sich auf die umgesetzte Menge II.
[2] Entspricht der Versuchsbeschreibung.
[3] Bei der Verwendung des „Vibro-Mischers" an Stelle eines gewöhnlichen Rührers.
[4] In diesem Falle wurde das unter 3a erhaltene Oxydationsprodukt, d. h. das nach dem Ausäthern und Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene Öl, ohne vorherige Isolierung von I noch zweimal weiteroxydiert.
[5] Entspricht 1,6 g I aus 7,5 g II. Dieser Versuch ist bereits in Mitt. 5[1], Seite 1708, Zeile 7 erwähnt (dort ist 1,6 g V statt 0,6 g V zu lesen).

Wir bitten darum, uns die Fortsetzung der Versuche zur reduktiven I-Synthese einige Zeit zu überlassen.

Experimenteller Teil

o-Diacetyl-benzol (Tab. 2, lfd. Nr. 1 a): In einem mit Kühler und KPG-Rührer versehenen 250-ccm-Dreihalskolben werden 7,5 g (0,05 Mol) II[12] vom Sdp.$_{18}$ 108° mit 120 ccm Wasser versetzt und unter intensivem Rühren bei 65° Wasserbadtemp. ein Gemisch von 25,5 g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ und 12,5 g $KMnO_4$ in kleinen Anteilen innerhalb von 4 Stdn. eingetragen. Die weitere Zugabe erfolgt immer erst dann, wenn die Permanganatfarbe verschwunden ist. Nach dem Abkühlen wird vom Mangandioxydhydrat abgesaugt und dieses mehrmals mit wenig Methanol und anschließend mit Äther gewaschen. Das wäßrige Filtrat wird solange mit Äther extrahiert, bis eine Probe des letzten Ätherauszuges mit einer wäßrig-alkohol. Glykokollösung nur noch eine sehr schwache Violettfärbung zeigt. Die vereinigten Ätherauszüge werden zusammen mit dem nach Abdestillieren des Methanols erhaltenen Rückstand über $CaCl_2$ getrocknet, filtriert und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird i. Vak. destilliert und ergibt 3,4 g o-Äthyl-acetophenon (II) von Sdp.$_{20}$ 108° sowie 3,2 g o-Diacetyl-benzol (I), Sdp.$_{20}$ 140—151°, das bei der Redestillation bei 148° und 20 mm siedet und nach mehrstündigem Aufbewahren im Kühlschrank erstarrt. Nach dem Umkristallisieren aus niedrigsiedendem Petroläther werden bis zu 2,9 g I in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 39° erhalten.

Beim Arbeiten mit dem „Vibro-Mischer" (Tab. 2, lfd. Nr. 1 b) wurde die Reaktion in einem 500-ccm-Dreihalskolben, versehen mit Kühler und Mischwerkzeug, ausgeführt. Die dritte Öffnung des Reaktionsgefäßes diente zum Einfüllen der Oxydationsmischung ($KMnO_4$ und Mg-Nitrat). Der mittlere Kolbenhals, durch den der Schaft des Mischers mit dem Mischwerkzeug führte, wurde mittels eines zum Mischer gehörigen Membran-Abschlußorgans abgedichtet. Als Mischwerkzeug diente ein Plattenmischer „P 1" von 25 mm Durchmesser.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Förderung der vorliegenden Arbeit bestens gedankt.

[12] Herstellungsvorschrift in der 5. Mitt.[1] dieser Reihe.

Nachträge zu früheren Arbeiten über das sogenannte „Hexahydrophenthiazin"

Von

O. Hromatka, H. Petrousek und **K. Wiltschke**

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 1. Juni 1959)

Bei der Behandlung von 2-Hydroxycyclohexyl-o-aminophenyl-sulfid mit Dimethylsulfat entsteht ein Gemisch ungefähr gleicher Teile 2-Hydroxycyclohexyl-o-methylaminophenyl-sulfid (I) und 2-Methoxycyclohexyl-o-aminophenyl-sulfid (II). Zum Beweis wurden die IR-Spektren der Basen und die des 2-Methoxy-cyclohexyl-o-(p-nitrobenzamido)-phenyl-sulfids (III) sowie des p-Nitrobenzoyloxy-cyclohexyl-o-(p-nitrobenzoylmethylamido)-phenyl-sulfids (IV) herangezogen. Im Verlaufe der Untersuchungen wurde I durch Formylierung des 2-Hydroxycyclohexyl-o-aminophenyl-sulfids und anschließende Reduktion mit $LiAlH_4$ erhalten und in IV übergeführt. Außerdem wurde aus Methyl-o-aminophenyl-sulfid dessen p-Nitrobenzoylverbindung (VI) hergestellt. Endlich wurde 2-Methoxycyclohexyl-o-methylaminophenyl-sulfid synthetisiert.

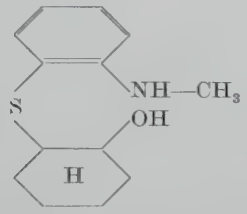
Cauquil und *Casadevall*[1] hatten sich mit der Methylierung des vermeintlichen „Hexahydrophenthiazins" beschäftigt, das wir später als 2-Hydroxycyclohexyl-o-aminophenyl-sulfid erkannt hatten[2]. Ihrer Vorstellung entsprechend nahmen die Autoren an, das Methylierungsprodukt sei N-Methyl-hexahydrophenthiazin und sie wurden in dieser Ansicht bestärkt, weil das Produkt bei der Dehydrierung mit Schwefel Phenthiazin gab.

Wir geben in folgendem die bereits in der zitierten Mitteilung angekündigte Korrektur dieser Ergebnisse.

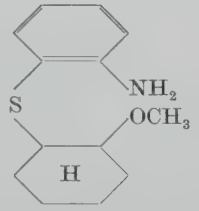
[1] *G. Cauquil* und *A. Casadevall*, Bull. soc. chim. France **1955**, 768.

[2] *O. Hromatka, M. Vaculny, H. Petrousek* und *F. Grass*, Mh. Chem. **88**, 307 (1957).

Die von *Cauquil* angewendete N-Methylierung mit Dimethylsulfat ohne Säureakzeptor ist nicht besonders günstig, doch waren wir bei der Überprüfung der Untersuchungen selbstverständlich an die Methode gebunden. Die Analysen des Rohproduktes zeigten einen der offenen Formel entsprechenden Mehrgehalt von 1 H_2O und im wesentlichen den Eintritt einer einzigen Methylgruppe. Das IR-Spektrum gab neben einer stark assoziierten ν-OH-Bande *zwei* ν-NH-Banden, von denen die bei 3483 cm^{-1} bedeutend schwächer war als die bei 3362 cm^{-1}. Bei dem zum Vergleich herangezogenen 2-Hydroxycyclohexyl-o-aminophenyl-sulfid war dagegen die Bande bei 3362 cm^{-1} stärker. Das spektrale Verhalten ließ das Vorliegen einer Mischung ungefähr gleicher Teile der Verbindungen I und II vermuten.



I



II

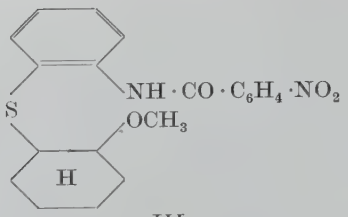
Für das Vorliegen einer Mischung spricht auch die Tatsache, daß es *Cauquil* und *Casadevall* nicht gelungen war, das Reaktionsprodukt in kristallisierte Derivate, wie Hydrochlorid, Pikrat oder Jodmethylat, zu verwandeln. Auch uns gelang eine direkte Trennung der Komponenten nicht und wir schlugen einen indirekten Weg zum Nachweis ein.

Bei der Behandlung des Rohproduktes mit Thionylchlorid wurde die OH-Gruppe in I durch Cl ersetzt. Im IR-Spektrum verschwand die assoziierte ν-OH-Bande, während sich das Spektrum im 3 μ-Gebiet nicht veränderte. Die Analysenwerte für Cl, C und H im rohen Chlorierungsprodukt ließen sich auch mit gleichen Mengen der Komponenten in der Mischung vereinbaren.

Das *Cauquil*sche Methylprodukt liefert mit p-Nitrobenzoylchlorid in Xylol oder Äther als einzige kristallisierte Verbindung eine Mononitrobenzoylverbindung. Nach *Brintzinger* und *Koddebusch*[3] wird Äthanolamin mit p-Nitrobenzoylchlorid in inertem Lösungsmittel nur am Stickstoff, in Gegenwart von Pyridin am Sauerstoff acyliert. Wir haben 2-Hydroxycyclohexyl-o-aminophenyl-sulfid ebenfalls in Xylol nur am Stickstoff p-nitrobenzoyliert, in Gegenwart von Pyridin auch am Sauerstoff[2]. Das IR-Spektrum zeigte, daß die Mononitrobenzoylverbindung die Formel III hat.

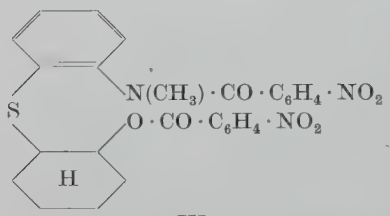
---

[3] *H. Brintzinger* und *H. Koddebusch*, Chem. Ber. **82**, 201 (1949).

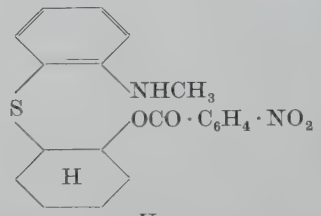


III

Bei der Umsetzung des Methylproduktes mit p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin war nach unseren Vorstellungen neben III auch IV und eventuell V zu erwarten.



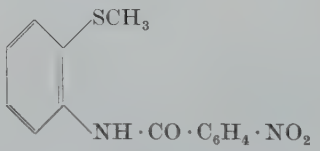
IV



V

Tatsächlich wurde die Verbindung IV isoliert und mit einer auf übersichtlichem Wege synthetisierten (s. u.) Substanz identifiziert. Außerdem fanden wir das N,O-Di-p-nitrobenzoyl-derivat des 2-Hydroxycyclohexyl-o-aminophenyl-sulfids als Beweis, daß im *Cauquil*schen Methylierungsprodukt noch etwas Ausgangsmaterial enthalten ist.

Zur Synthese des 2-Hydroxycyclohexyl-o-methylaminophenyl-sulfids (I) versuchten wir zuerst, das Zinksalz des o-Aminothiophenols mit Dimethylsulfat am Stickstoff zu methylieren. Doch entsteht bevorzugt Methyl-o-aminophenyl-sulfid, das als p-Nitrobenzoylderivat VI charakterisiert wurde.



VI

Zum Erfolg führte dagegen die Formylierung am Stickstoff des 2-Hydroxycyclohexyl-o-aminophenyl-sulfids und die anschließende Reduktion mit $LiAlH_4$. Um Nebenprodukte möglichst zu vermeiden, war die Formylierung mit Ameisensäure so zu lenken, daß die Aminogruppe vollständig, die OH-Gruppe möglichst wenig formyliert wird. Es wurde so lange Ameisensäure einwirken gelassen, bis das rohe Reaktionsprodukt im IR-Spektrum eine einzige reine ν-NH-Bande aufwies. Eine teilweise Formylierung der OH-Gruppe störte nicht. Wir bezogen uns hier auf

einschlägige Arbeiten von *Wessely* und *Swoboda*[4] und *Lettré* und *Ballweg*[5]. In der erhaltenen Verbindung I fehlten erwartungsgemäß die für N—C=O und O—C=O charakteristischen ν-Banden im IR-Spektrum. Sie gab mit p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin eine N,O-Di-p-nitrobenzoylverbindung vom Schmp. 91°. Diese Verbindung ist identisch mit der aus dem *Cauquil*schen Methylierungsprodukt erhaltenen.

Somit ist das Methylhexahydrophenthiazin aus der Literatur zu streichen. Es handelt sich um eine schwer trennbare Mischung von I, II und etwas 2-Hydroxycyclohexyl-o-aminophenyl-sulfid. Wird letztere Verbindung mit 2 Mol Dimethylsulfat und in Gegenwart von Na_2CO_3 methyliert, erhält man 2-Methoxycyclohexyl-o-methylaminophenyl-sulfid, eine ölige Verbindung, deren Konstitution durch Analyse und IR-Spektrum bewiesen wurde.

Experimenteller Teil

Methylierung von 2-Hydroxycyclohexyl-o-aminophenyl-sulfid

29,0 g (0,13 Mole) 2-Hydroxy-cyclohexyl-o-aminophenyl-sulfid und 17,9 g (0,14 Mole) Dimethylsulfat wurden am Wasserbad gelöst und dann 30 Min. erhitzt. Nach Zusatz einer wäßr. Lsg. von 12,0 g NaOH wurde ausgeäthert, die mit Wasser gewaschene Ätherlösung über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde bei 0,01 Torr destilliert und gab zwischen 110 und 130° 20,06 g farbloses Öl.

$C_{13}H_{19}NOS$. Ber. C 65,78, H 8,07, O 6,74.
Gef. C 65,99, 65,77, H 8,07, 7,77, O 6,71, 6,70.

$C_{13}H_{17}NS$ *(Cauquil)*. Ber. C 71,18, H 7,81, O —

IR-Spektrum[6]: assoz. ν-OH-Bande: 3625—3570 cm^{-1}; zwei ν-NH-Banden bei 3482 und 3362 cm^{-1}, erstere von halber Intensität als letztere; Bande bei 2828 cm^{-1}. Diese kann nach *Hill* und *Meakins*[7] als ν-NCH_3-Bande oder nach *Henbest* und Mitarb.[8] als ν-OCH_3-Bande gedeutet werden oder durch gleichzeitiges Vorliegen beider Gruppen verursacht werden.

Chlorierung des Methylproduktes

0,6 g *Methylprodukt* $C_{13}H_{19}NOS$ wurden in 7,0 ml Chloroform gelöst, mit Eis-Kochsalz gekühlt und mit 0,5 g Thionylchlorid versetzt. Über Nacht erreichte die Lösung Raumtemperatur. Nach dem Abdampfen von Thionylchlorid und Chloroform im Vak. wurde der Rückstand mit Sodalösung behandelt und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde über Na_2SO_4 getrocknet

[4] *F. Wessely* und *W. Swoboda*, Mh. Chem. **82**, 437 (1951).
[5] *H. Lettré* und *H. Ballweg*, Chem. Ber. **91**, 345 (1958).
[6] Sämtliche IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer IR-Spektrographen Modell 12 C/112 aufgenommen und wurden in der an der philosophischen Fakultät der Universität Wien 1959 eingereichten Dissertation des einen von uns (K. W.) veröffentlicht.
[7] *R. D. Hill* und *G. D. Meakins*, J. chem. Soc. [London] **1958**, 760.
[8] *H. B. Henbest, G. D. Meakins, B. Nicholls* und *A. A. Wagland*, J. chem. Soc. [London] **1957**, 1462.

und eingedampft. Die Analysenwerte für Cl und CH dieses Rohproduktes lassen auf eine Mischung von 52,5% 2-Chlorcyclohexyl-o-methylaminophenylsulfid und 47,5% 2-Methoxycyclohexyl-o-aminophenyl-sulfid schließen, wenn man mögliche weitere Verunreinigungen nicht berücksichtigt.

IR-Spektrum: Alle Banden des Methylproduktes $C_{13}H_{19}NOS$ mit Ausnahme der assoz. ν-OH-Bande sind vorhanden.

p-Nitrobenzoylierung des Methylproduktes

a) 5,2 g *Methylprodukt* $C_{13}H_{19}NOS$ wurden in 20 ml Äther gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 4,7 g p-Nitro-benzoylchlorid in 50 ml Äther versetzt. Nach Stehen über Nacht wurde die Ätherlösung abdekantiert und der Rückstand mehrmals aus Alkohol und aus Aceton umkristallisiert. Kristalle der Verbindung III vom Schmp. 128—129°.

$C_{20}H_{22}N_2O_4S$. Ber. C 62,16, H 5,74.
Gef. C 62,17, 62,11, H 5,72, 5,74.

IR-Spektrum: ν-NH-Bande bei 3318 cm^{-1}; ν-OCH_3-Bande bei 2829 cm^{-1}; ν-NC=O-Bande bei 1672 cm^{-1}.

b) 6,0 g *Methylprodukt* $C_{13}H_{19}NOS$ wurden in 60 ml Pyridin gelöst und unter Kühlung portionenweise mit 9,7 g p-Nitro-benzoylchlorid versetzt. Nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde gekühlt, mit 300 ml Wasser versetzt und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit verd. Salzsäure von Pyridin befreit, mit Sodalösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand wurde aus Methanol-Äthanol (1:1) umkristallisiert, wobei bei den ersten Kristallisationen Kühlung mit Trockeneis-Alkohol erforderlich war, bei den folgenden etwas Aceton zugefügt wurde. Die Verbindung IV schmilzt bei 84—86° und gibt mit der später beschriebenen Verbindung keine Depression des Schmp. Das IR-Spektrum zeigte gegenüber dem Spektrum der später beschriebenen Reinsubstanz eine geringe Verunreinigung.

Neben den Kristallen vom Schmp. 84—86° wurden in Aceton schwer lösliche Kristalle vom Schmp. 180° erhalten, die sich durch Mischschmp. als O,N-Di-p-nitrobenzoyl-derivat des 2-Hydroxycyclohexyl-o-aminophenylsulfids erwiesen.

$C_{26}H_{23}N_3O_7S$. Ber. C 59,88, H 4,45.
Gef. C 60,07, 59,97, H 4,74, 4,72.

Versuch zur Herstellung von 2-Hydroxycyclohexyl-o-methylaminophenyl-sulfid

10,0 g Zinksalz des o-Aminothiophenols wurden mit 8,0 g Dimethylsulfat 5 Min. erhitzt, mit konz. wäßr. Lösung von 4,0 g Na_2CO_3 und 50 ml Alkohol versetzt und 10 Min. am Wasserbad erhitzt. Nach Zugabe von 6,8 g Na_2CO_3 und 6,3 g Cyclohexenoxyd wurde 45 Min. unter Rückfluß erhitzt, nach Erkalten ausgeäthert und die Ätherlösung über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Bei der fraktionierten Destillation wurden zwei Fraktionen erhalten.

1. 50—60°; 0,01 Torr; 2,5 g dunkelgelbes Öl;
2. 120—130°; 0,01 Torr; 3,0 g orangegelbes Öl.

Die 1. Fraktion erwies sich nach Analyse und IR-Spektrum als Mischung. 0,93 g wurden in 4 ml Äther und unter Eiskühlung mit 0,69 g p-Nitrobenzoylchlorid in 8 ml Äther versetzt. Die gebildeten Kristalle wurden mit Äther

und Wasser gewaschen. 0,78 g Methyl-p-nitrobenzamidophenyl-sulfid (VI); zur Analyse aus Aceton umkristallisiert. Schmp. 130—131°.

$C_{14}H_{12}N_2O_3S$. Ber. C 58,32, H 4,20. Gef. C 58,48, H 4,39.

IR-Spektrum: eine ν-NH-Bande bei 3343 cm^{-1}; eine ν-N—C=O-Bande bei 1688 cm^{-1}; ν-CH_2-Banden bei 2921 und 2859 cm^{-1} schwach, was auf Fehlen des Cyclohexanringes hinwies.

Die zweite Fraktion wurde aus Petroläther umkristallisiert und erwies sich als 2-Hydroxycyclohexyl-o-aminophenyl-sulfid vom Schmp. 81°.

Formylierung von 2-Hydroxycyclohexyl-o-aminophenyl-sulfid

15,0 g 2-Hydroxy-cyclohexyl-o-aminophenyl-sulfid wurden mit 11 ml 85proz. Ameisensäure 45 Min. unter Rückfluß und anschließend 15 Min. im Vak. erhitzt. Nach Zugabe von Sodalösung wurde ausgeäthert und die Ätherlösung über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Bei 155—165° und 0,005 Torr destillierten 12,7 g eines farblosen Öles.

IR-Spektrum: eine einzige ν-NH-Bande bei 3343 cm^{-1}; eine schwache ν-OH-Bande bei 3604 cm^{-1}; ν-N—C=O- und ν-O—C=O-Banden.

Folglich war die Formylierung am Stickstoff vollständig, am Sauerstoff teilweise eingetreten. Dies stimmt mit den Mikroanalysen überein. Nach 15 Min. Einwirkung der siedenden Ameisensäure waren noch zwei ν-NH-Banden zugegen und die NH_2-Gruppe noch nicht quantitativ formyliert.

2-Hydroxycyclohexyl-o-methylaminophenylsulfid (I)

Im 500 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Einleitungsrohr für mit Pyrogallollösung und $CaCl_2$ gereinigten Stickstoff wurde unter magnetischem Rühren und Eiskühlung zu 6,2 g $LiAlH_4$ in 170 ml Tetrahydrofuran eine Lösung von 16,0 g Formylverbindung in 35 ml Tetrahydrofuran während 30 Min. zugetropft. Anschließend wurde während 25 Min. die Temp. gesteigert und 45 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit Wasser und Natronlauge (1,0 g NaOH) zersetzt, der Niederschlag abgesaugt und die Tetrahydrofuranlösung über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Bei 118—130° und 0,01 Torr destillierten 10,68 g eines farblosen Öles (I).

$C_{13}H_{19}NOS$. Ber. C 65,78, H 8,07, O 6,74.
Gef. C 65,67, 65,76, H 8,07, 7,98, O 7,05, 7,10.

IR-Spektrum: assoz. ν-OH-Bande bei 3530 cm^{-1}; eine ν-NH-Bande bei 3386 cm^{-1}; eine ν-NCH_3-Bande bei 2818 cm^{-1}.

p-Nitrobenzoylierung von I zu IV

3,2 g 2-Hydroxycyclohexyl-o-methylaminophenyl-sulfid wurden in 32 ml Pyridin gelöst und portionenweise mit 5,2 g p-Nitrobenzoylchlorid unter Kühlung versetzt. Nach 2,5stdg. Kochen unter Rückfluß und Abkühlen wurden 150 ml Wasser zugesetzt und ausgeäthert. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wurde im Vak. eingedampft und der Rückstand aus Methanol-Äthanol (1:1) unter Kühlung mit Trockeneis mehrmals umkristallisiert. Ausb. 4,31 g, Schmp. 89—91°.

$C_{27}H_{25}N_3O_7S$. Ber. C 60,55, H 4,71.
Gef. C 60,50, 60,44, H 4,60, 4,60.

IR-Spektrum: keine ν-NH-Bande; ν-O—C=O-Bande bei 1724 cm^{-1}; ν-N—C=O-Bande bei 1657 cm^{-1}; keine ν-NCH_3-Bande, doch liegen in der Literatur keine Untersuchungen über diese Bande in Säuremethylamiden vor.

2-Methoxycyclohexyl-o-methylaminophenyl-sulfid

5,0 g 2-Hydroxycyclohexyl-o-aminophenyl-sulfid wurden mit 6,2 g Dimethylsulfat am siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Zusatz von 4,2 g Na_2CO_3 wurde die Erhitzung unter öfterem Schütteln 1 Stde. fortgesetzt. Hierauf wurde ausgeäthert, die Ätherlösung über Na_2SO_4 getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand destillierte bei 125—135° und 0,01 Torr als farbloses Öl. Ausb. 3,07 g.

$C_{14}H_{21}NOS$.	Ber. C 66,89,	H 8,42,	O 6,36.
	Gef. C 66,74, 66,62,	H 8,45, 8,54,	O 6,65, 6,63.

IR-Spektrum: eine ν-NH-Bande bei 3359 cm^{-1}; eine starke Bande bei 2825 cm^{-1}, die der ν-NCH_3- und der ν-OCH_3-Bande zugeschrieben werden kann.

Sämtliche Analysen wurden von Herrn *J. Zak* im Mikroanalytischen Laboratorium des I. Chemischen Universitätsinstitutes ausgeführt.

Der Chemischen Fabrik Promonta G. m. b. H., Hamburg, danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2, und Verein Österr. Chemiker, Wien I, Eschenbachgasse 9. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Kuffner, Wien IX, Währinger Straße 38. Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Wien VII, Kandlgasse 19-21

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Kniess, F. und **O. Kratky.** Intensitätsänderungen im Weit- und Kleinwinkelbereich des Röntgendiagramms von Polytetrafluoräthylen durch Einwirkung von Röntgenstrahlen 506

Musil, A. Die Bedeutung des entropischen Aktivitätskoeffizienten bei Mischphasen 488

Organische Chemie und Biochemie

Hromatka, O., J. Augl, A.Brazda† und **W. Grünsteidl.** Über die Reaktion von o-Amino-thiophenol mit den Epoxyden des Styrols und des Propylens 544

Hromatka, O., H. Petrousek und **K. Wiltschke.** Nachträge zu früheren Arbeiten über das sogenannte „Hexahydrophenthiazin" 584

Kratzl, K. und **G. Billek.** Über das Verhalten der 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure im verholzenden Gewebe der Fichte 536

Kratzl, K., W. Kisser, A. Graf und **H. Hofbauer.** Studien zum biologischen Aufbau der Seitenkette von Phenylpropanen 526

Kuffner, F. und **Dorothea Kallina.** Trennung isomerer Alkohole mittels der Gas-Flüssig-Chromatographie, 1. Mitt.: Trennung der gesättigten C_5-Alkohole 463

Michalský, J. und **M. Smrž.** Über die roten Anile, 2. Mitt.: Darstellung von α-Keto-γ-(3,4,5-trimethoxyphenyl)- und α-Keto-γ-(3,4,5-trimethoxy-2,6-dibromphenyl)-buttersäure 458

Prey, V. und **E. Gutschik.** Zur Kenntnis des Trichlormethylsulfenylchlorids 551

Riemschneider, R., O. Becker und **K. Franz.** Acylderivate cyclischer Verbindungen, 6. Mitt.: Acetylierung des Benzol-chrom-tricarbonyls und homologer Verbindungen 571

Riemschneider, R. und **U. Becker.** 1,2,3,4-Tetramethyl-1,2-dihalo-cyclobutene 524

Riemschneider, R. und **H. Kampfer.** Über cis- und trans-α-Phenylzimtsäure 518

Riemschneider, R. und **H. G. Kassahn.** Acylderivate cyclischer Verbindungen, 8. Mitt.: o-Acetyl-benzamid und N-Substitutionsprodukte aus o-Acetyl-benzoylchlorid 575

Riemschneider, R. und **H. G. Kassahn.** Acylderivate cyclischer Verbindungen, 9. Mitt.: Zur Herstellung von o-Diacetyl-benzol 579

Riemschneider, R. und **M. Krüger.** Acylderivate cyclischer Verbindungen, 7. Mitt. (zugl. 4. Mitt. der Reihe „Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens"): o-Diacetyl-cyclopentadien 573

Riemschneider, R. und **R. Nehring.** Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens, 3. Mitt.: Tert.-Butylcyclopentadien 568

Riemschneider, R. und **W. M. Schneider.** Konstitution und physikalische Eigenschaften von Äthern, 2. Mitt.: Herstellung einiger Äther vom Typ $R_1—(O—CH_2—CH_2)_n—O—R_2$ und $R_1—O—(CH_2)_4—O—R_2$ 510

Simon, A., L. Kovács, L. Kollár und **Gy. Dezsényi.** Untersuchungen über den Aufbau von Titantetrachlorid-Aluminiumalkyl-Katalysatorsystemen.. 443

Wacek, A., F. Leitinger und **P. Hochbahn.** Über 4-Methyl-glucuronsäure . 562

Wacek, A., W. Limontschew, F. Leitinger, F. Hilbert und **W. Oberbichler.** Über 4-Methyl-glucose und eine Synthese der 4-Methyl-glucuronsäure 555

Zigeuner, G., K. Jellinek, D. Normann und **K. Elbel.** Über die Struktur der künstlichen Harze, 10. Mitt.: Zum qualitativen Nachweis von Phenol-Formaldehyd-Harzen 473

Diesem Heft liegt ein Prospekt des Georg Thieme Verlages bei

2 Nov 1952 R

FILED IN STACKS

Das Hochfrequenz-Titrimeter nach PUNGOR arbeitet mit einer Frequenz von ungefähr 150 MHz. Es eignet sich zur Bestimmung von Säuren und Basen in wässerigen und nicht wässerigen Lösungsmitteln. Man kann es auch für Niederschlagstitrationen verwenden z. B. bei argentometrischen Messungen, bei der Sulphat- und Alkaloid-Bestimmung usw. Auch ist es möglich, die zeitliche Änderung einer Flüssigkeit z. B. Verderben geschlossener Ampullen durch die Veränderung der Leitfähigkeit der Lösung mit ihm zu verfolgen. Schließlich wird es als Anzeigegerät für den Austauschprozeß in Ionensäulen gebraucht.

Ausfuhr: METRIMPEX Ungarisches Außenhandelsunternehmen
für Erzeugnisse der Instrumentenindustrie
Briefanschrift: Budapest 62, Postfach 202
Drahtanschrift: INSTRUMENT BUDAPEST

Printed in Austria